

SÉRIE A, N° 309

N° D'ORDRE

966.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. M. DELÉPINE,

Préparateur de Chimie organique au Collège de France.

1^{re} THÈSE. — AMINES ET AMIDES DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST,	<i>Président.</i>
FRIEDEL,	} <i>Examineurs.</i>
PELLAT,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

SÉRIE A, N° 309

N° D'ORDRE

966.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. M. DELÉPINE,

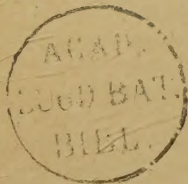
Préparateur de Chimie organique au Collège de France.

1^{re} THÈSE. — AMINES ET AMIDES DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST,	<i>Président.</i>
FRIEDEL,	} <i>Examineurs</i>
PELLAT,	



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeur honoraire..	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supér.
Professeurs.....	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS	Géologie.
	GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
Professeurs adjoints..	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR BERTHELOT,

SÉNATEUR,

SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

Hommage de respectueuse reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

AMINES ET AMIDES

DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES.

INTRODUCTION.

J'ai entrepris une nouvelle étude des combinaisons ammoniacales des aldéhydes, combinaisons aussi nombreuses qu'intéressantes et dont la formation soulève d'importants problèmes de Mécanique chimique.

A leur étude se rattache celle de divers alcalis qui jouent un grand rôle en Chimie organique, tels que les bases pyridiques et quinoléiques et leurs hydrures.

Cette étude m'a conduit à des composés nouveaux et à des réactions inattendues dont j'ai fait d'abord l'examen chimique proprement dit, corrélativement avec leur étude thermochimique.

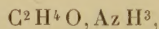
Un rapide coup d'œil sur la manière dont les aldéhydes se comportent avec l'ammoniaque et les amines va permettre de préciser le but poursuivi. Actuellement, on peut classer les combinaisons dont il s'agit en deux grands groupes : les unes sont des amides ; les autres, des alcalis.

I. — AMIDES.

1° Combinaisons avec l'ammoniaque à molécules égales par simple addition pour donner des corps dont le type

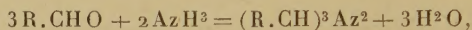
M. D.

classique était jusqu'ici l'aldéhydate d'ammoniaque

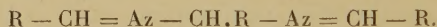


découvert par Liebig; j'ai fait une nouvelle étude de ce corps au point de vue chimique et thermique. J'ai trouvé que l'aldéhydate d'ammoniaque, formé par simple addition peut perdre les éléments de l'eau, en donnant naissance à un anhydride C^2H^3Az , dont la molécule est triplée à l'état libre.

2° Combinaisons avec l'ammoniaque en proportions telles que tout l'oxygène aldéhydique et tout l'hydrogène ammoniacal soient éliminés sous forme d'eau en donnant une amide d'un caractère spécial; tels sont les hydramides :

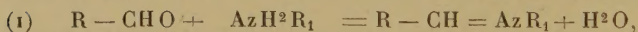


dont la formule peut s'exprimer par le schéma



J'en ai étudié la chaleur de formation et les métamorphoses.

Des dérivés semblables, alcalamidés, peuvent être obtenus à partir des amines en les faisant réagir sur divers aldéhydes; une multitude de ces combinaisons ont été préparées par Schiff, Henry, etc. En général, la réaction revêt la forme



Les corps $R - CH = AzR_1$ sont quelquefois polymérisés; l'éthylidène imine s'y rattache facilement en faisant $R_1 = H$.

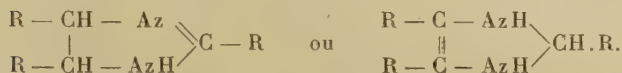
3° Entre les dérivés amidés et aminés des aldéhydes, on peut classer un composé plus complexe, l'hexaméthylène-

amine, dont j'ai fait une étude d'ensemble et obtenu une série de dérivés nouveaux que j'ai examinés au point de vue chimique et thermochimique. Elle résulte de l'action de l'aldéhyde formique sur l'ammoniaque :



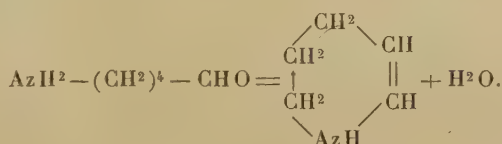
II. — AMINES.

4° Les hydramides possèdent la curieuse propriété de se transformer en corps basiques isomères, que l'on rattache au type des glyoxalidines ou dihydroglyoxalines :



J'ai étudié cette réaction d'une façon complète au point de vue thermochimique.

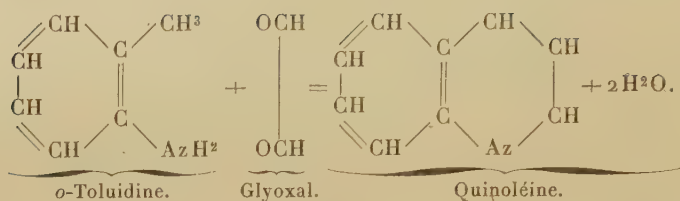
5° Comme cas particulier des combinaisons des amines avec les aldéhydes, je me suis attaché à l'un d'eux, fort important, où une seule molécule primitive possède à la fois la fonction amine et la fonction aldéhyde; c'est le passage de l'aldéhyde aminovalérique à la tétrahydropyridine :



Cette réaction relie d'une façon directe les bases pyridiques et leurs hydrures aux combinaisons ammoniacales des aldéhydes.

6° Enfin il existe des réactions plus complexes encore où l'élimination d'eau porte non seulement sur l'hydrogène ammoniacal, mais encore sur l'hydrogène attaché au

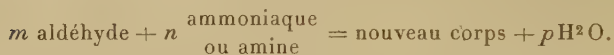
carbone :



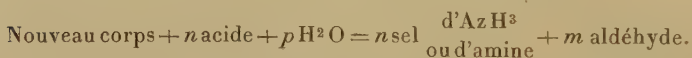
J'ai fait l'étude thermochimique de cet ordre de réactions qui conduisent aux bases quinoléiques et à leurs hydrures.

On voit par là combien est vaste l'ensemble de corps que l'on peut considérer comme dérivés ammoniacaux des aldéhydes, puisqu'il comprend les aldéhydats d'ammoniaque, l'hexaméthylène-amine, les hydramides, les glyoxalidines, les bases pyridiques, quinoléiques et leurs hydrures.

La formation de tous ces corps peut se représenter par une seule et unique équation générale



Parmi les problèmes les plus intéressants se pose celui de leur constitution. En effet, si celle-ci est immédiatement subordonnée à la réaction primitive, on doit pouvoir, par une réaction inverse, régénérer l'aldéhyde :



Il s'agit ainsi de reconnaître si la nouvelle combinaison a conservé une *dualité* qui permette d'en retirer les substances génératrices; ou bien, au contraire, si elle forme une véritable *unité* chimique qui ne puisse plus subir ce dédoublement.

En fait, l'expérience a appris depuis longtemps que

l'aldéhydate d'ammoniaque, l'hexaméthylène-amine, les hydramides, les bases de Schiff retournent sous de faibles influences à leurs générateurs, tandis que les glyoxalidines isomères des hydramides, ainsi que les bases pyridiques et quinoléiques, jouissent d'une stabilité extraordinaire. De là un problème de Mécanique chimique, justiciable des méthodes thermochimiques.

En effet, nous avons ici des substances bien différentes dans leur état actuel, quoique leur origine se confonde dans un même mécanisme de formation. L'expression de ces diverses conséquences expérimentales se retrouve dans les schémas figuratifs de ces combinaisons : aux corps stables, les formules annulaires ou noyaux ; aux autres, les formules linéaires à chaîne hétérogène azotée et carbonée ; le but du chimiste est de déterminer la position exacte des groupements dans la molécule, en un mot, la constitution.

Or ici interviennent de la façon la plus heureuse les données de la Thermochimie et j'ai pu constater le plus parfait accord entre leurs conséquences et les faits connus.

En résumé, mes recherches comportent deux ordres de faits : les uns, purement chimiques, comprennent de nouvelles études sur certains corps, les autres, thermochimiques, introduisent des données essentielles à l'interprétation des réactions.

Ils vont être exposés sous les chefs suivants :

PREMIÈRE PARTIE. — Dérivés ammoniacaux de la série grasse.

Chap. I. — Hexaméthylène-amine.

Chap. II. — Aldéhyde formique.

Chap. III. — Aldéhydate d'ammoniaque.

DEUXIÈME PARTIE. — Dérivés ammoniacaux de la série aromatique.

Chap. I. — Hydrobenzamide, amarine et lophine.

Chap. II. — Anishydramide, anisine.

Chap. III. — Furfuramide, furfurine.

Chap. IV. — Hydrocinnamide.

Chap. V. — Sels des bases isomères des hydramides.

TROISIÈME PARTIE. — Dérivés azotés complexes, dérivés d'amines aromatiques ou de corps possédant les deux fonctions amine et aldéhyde.

Chap. I. — Bases quinoléiques.

Chap. II. — Isoquinoléine et hydrure.

Chap. III. — Bases pyridiques.

CONCLUSIONS.

Ce travail avait débuté, au laboratoire de M. Prunier, à l'École de Pharmacie, par l'étude de l'action des dérivés halogénés méthyléniques sur l'ammoniaque, action qui conduit à la synthèse de l'hexaméthylène-amine. Appelé alors auprès de M. Berthelot, comme préparateur, j'ai pu, sur les conseils de l'illustre Maître, donner à mes recherches une orientation toute nouvelle. Je prie M. Berthelot d'accepter ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les savants conseils et l'affectueuse bienveillance dont il n'a cessé d'entourer mes efforts.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

HEXAMÉTHYLÈNE-AMINE $C^6H^{12}Az^4$.

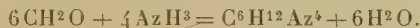
C'est le produit de l'action de l'ammoniaque sur le plus simple de tous les aldéhydes, l'aldéhyde méthyl-lique ou formique CH^2O . Il a été découvert par Böttcher (1) en faisant passer du gaz ammoniac, non pas sur

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXI, p. 242; t. CXX, p. 295.

l'aldéhyde proprement dit, mais sur son polymère solide, que l'illustre chimiste venait de découvrir et considérait comme du dioxyméthylène (CH^2O)². Boutlerow formula ainsi la réaction :



faisant connaître d'un seul coup la formule de l'hexaméthylène-amine et l'équation de formation; il décrivit le chlorhydrate et le chloroplatinate de cette base et mentionna l'action des iodures alcooliques. Sans entrer dans plus de détails sur l'histoire de cette substance, car ils trouveront leur place en temps et lieu, disons qu'on la prépare facilement en grande quantité avec l'aldéhyde formique commercial, depuis que M. Trillat a rendu si pratique la préparation de cet aldéhyde. Dans ce cas, l'équation de formation peut s'écrire



L'étude de l'hexaméthylène-amine, délaissée depuis sa découverte, devint l'objet d'une foule de travaux, dès l'époque où Tollens fit connaître divers procédés avantageux de préparation de l'aldéhyde générateur. A l'époque même où je m'en occupais activement, MM. Trillat et Fayollat, Brochet et Cambier, en France, d'une part; MM. Duden et Scharff, en Allemagne, d'autre part, étudièrent ce corps; ces circonstances ont nécessairement modifié mes idées initiales, et je restreignis forcément mes recherches sur cette base intéressante.

J'exposerai mes expériences sur l'hexaméthylène-amine dans l'ordre suivant :

1° Synthèse par le chlorobromure et le chlorure de méthylène et l'ammoniaque en solution dans l'alcool méthylique;

2° Propriétés physiques : poids moléculaire; cristallographie; solubilités; hydrate;

3° Thermochimie de la base, de son hydrate et de ses dérivés nitrosés;

4° Action des acides; sels proprement dits; sels doubles; thermochimie des sels;

5° Action des éthers halogénés;

6° Nouvelle méthode de préparation des amines primaires;

7° Action de la chaleur;

8° Hydrogénation; constitution.

I. — SYNTHÈSE PAR LE CHLOROBROMURE ET LE CHLORURE DE MÉTHYLÈNE.

Ces expériences avaient été tentées dans l'espoir d'obtenir la diamine $\text{CH}^2(\text{AzH}^2)^2$; mais elles ont échoué; dans les circonstances où ce corps devrait prendre naissance, il y a perte d'ammoniaque et formation d'hexaméthylène-amine :



J'ai fait réagir le chlorobromure et le chlorure de méthylène à froid et à chaud sur l'ammoniaque; le résultat est le même.

Action de CH^2ClBr à froid. — On a mis à réagir, dans un vase bouché, abandonné à la température du laboratoire, 1 molécule de CH^2ClBr et environ 2 molécules d' AzH^3 en solution dans l'acide méthylique saturé à 0° (1). Au bout de quelques semaines, il s'était fait un dépôt de cristaux d'abord exclusivement formés de chlorure et de bromure d'ammonium, le premier en quantité dominante,

(1) Pour les solubilités d' AzH^3 dans CH^4O et $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, voir mes déterminations (*Bull. Soc. chim. de Paris*, t. VII, p. 663).

vu sa moindre solubilité. Au bout de plusieurs mois, la réaction fut considérée comme terminée : un fort dépôt de cristaux s'était formé, et le liquide supérieur, légèrement ambré, était à peine alcalin. Les deux portions furent examinées séparément.

Les *cristaux* constituent un mélange de chlorure, de bromure d'ammonium et de bromhydrate d'hexaméthylène-amine. Ce dernier sel se trouve au milieu de la masse en cristaux durs, brillants, réfringents, bien définis, très solubles, de saveur aigrelette agréable, non volatils, carbonnant fortement sur la lame de platine en dégageant des vapeurs alcalines odorantes rappelant les méthylamines, ne précipitant pas le réactif de Nessler, mais abondamment par le réactif de Dragendorff. Ils n'adhèrent pas aux sels ammoniacaux et, grâce à leur éclat ainsi qu'à leur taille, ils peuvent être isolés à l'état de pureté. Leur analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^6H^{12}Az^4.HBr.$
C	32,64	32,58
H	5,98	5,88
Az	25,15; 25,35	25,31
Br { Double décomposition...	36,40	36,20
Br { Par CaO	36,44	»

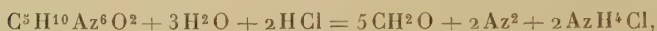
Les dosages du brome par double décomposition et par la chaux donnent des résultats identiques, d'où il résulte que c'est du brome à l'état salifiant.

L'identité de ce bromhydrate avec celui de l'hexaméthylène-amine a été établie par l'identité de son point de fusion avec décomposition, vers 189° - 190° , avec le point de fusion d'un sel synthétique obtenu en saturant de l'hexaméthylène-amine par HBr , par l'obtention du corps $C^6H^{12}Az^4.Br^2$ caractéristique de cette base, et enfin par sa transformation en dérivé nitrosé $C^5H^{10}Az^6O^2$, fusible

à 204°, identique à celui que Griess et Harrow avaient découvert peu de temps auparavant ⁽¹⁾. Cela résulte de sa décomposition par l'acide chlorhydrique, laquelle m'a fourni pour 100 :

Azote gazeux.....	29,72; 29,71
Azote ammoniacal.....	14,73

conformément à l'équation suivante établie par les auteurs cités

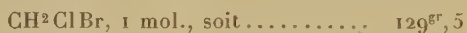


équation qui exige, pour 100, 30,06 d'azote gazeux et 15,03 d'azote ammoniacal.

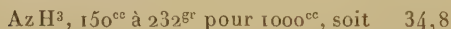
Il n'y a donc aucun doute sur l'identité du bromhydrate obtenu.

La *liqueur* surnageante évaporée abandonne du bromhydrate d'hexaméthylène-amine presque pur.

J'ai fait une deuxième expérience pour établir les données quantitatives de la réaction. Partant de



et



j'ai obtenu, au bout de cinquante-trois jours, une réaction complète, et, comme celle-ci s'était faite en hiver, les cristaux et la liqueur étaient absolument incolores; toute trace d'ammoniaque avait disparu. J'ai trouvé que les 34^{gr},8 d'ammoniaque avaient utilisé 107^{gr} de CH²ClBr pour former 139^{gr},8 de substances solides, ce qui peut se traduire par l'équation



qui exige, pour 34^{gr},8 d'AzH³, la disparition de 106^{gr} de CH²ClBr et la formation de 140^{gr} de sels solides. Il

(1) *Berichte*, t. XXI, p. 2737.

s'agit donc là d'une réaction totale même à froid; cette réaction est accompagnée d'une contraction considérable que l'on conçoit si l'on observe que le premier membre de l'équation contient 21 molécules et le second 12 seulement.

A *chaud*, la réaction est extrêmement rapide. A 100°, en tubes scellés, l'opération entraîne souvent la pulvérisation des tubes au bout de quelques minutes. A 60°-70°, elle est complète en moins de deux heures et les résultats sont identiques aux précédents.

Le *chlorure de méthylène* CH_2Cl_2 réagit beaucoup moins vivement que le corps précédent. A froid, au bout de six mois, il n'y avait que des traces d'hexaméthylène-amine; cette expérience, abandonnée pendant quatre années, a donné de magnifiques cristaux cubiques de chlorhydrate d'ammoniaque, la dose de sel d'hexaméthylène-amine formée n'étant sans doute pas encore suffisante pour saturer l'alcool. A *chaud*, il faut huit heures à 100° pour que la réaction soit complète; on extrait facilement le chlorhydrate d'hexaméthylène-amine par l'alcool méthylique à froid et on l'identifie par son dérivé bromé ou l'action des acides sur le dérivé nitrosé fusible à 204°. L'équation de formation est



Ainsi donc, du corps en C^1 , on passe à la base en C^6 , sans qu'il paraisse se former aucun corps intermédiaire, et cette base est identique à l'hexaméthylène-amine produite à partir de l'aldéhyde méthylique ou de ses polymères (oxyméthylènes). La plus grande importance de ce résultat réside dans ce fait que les carbones, dans la molécule de l'hexaméthylène-amine, doivent s'y trouver isolés un à un, une liaison formée à froid entre deux molécules monocarbonées CH_2ClBr ou CH_2Cl_2 étant fort peu probable.

Ceci était beaucoup moins évident dans la synthèse à partir de CH^2O dissous et surtout de son polymère.

Quant à la chaleur dégagée dans ces réactions, elle est très grande; le calcul fait pour la réaction avec CH^2Cl^2 liq. (chaleur de formation $+37^{\text{Cal}},8$) et AzH^3 diss. d'une part, et les sels dissous d'autre part, mais en supposant la chaleur de dissolution en milieu alcoolique égale à celle en milieu aqueux, donne



On peut prendre les sels dissous, car c'est d'abord sous cette forme qu'ils prennent naissance.

II. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES; CRISTALLOGRAPHIE; SOLUBILITÉ; HYDRATE; POIDS MOLÉCULAIRE D'APRÈS LA CRYOSCOPIE.

L'hexaméthylène-amine est une belle substance solide, incolore, inodore et inaltérable quand elle est bien sèche, de saveur fortement sucrée et chaude d'abord, puis légèrement amère. Chauffée, elle ne fond pas; elle se volatilise partiellement quand on n'en prend que de très faibles quantités et se condense en cristaux extrêmement réfringents; elle ne distille pas sans altération sous la pression normale et répand alors des vapeurs à odeurs de méthylamines.

On la signale généralement comme appartenant au système rhomboédrique. J'ai eu entre les mains des cristaux obtenus par évaporation très lente d'une solution aqueuse saturée et qui, à l'œil, présentaient, en effet, une zone hexagonale très nette, mais on pouvait aussi bien les orienter avec un axe passant par le sommet des pointements à quatre arêtes. Ils ressemblaient à des dodécaèdres rhomboïdaux. En orientant le cristal pour lui donner la

notation d'un rhomboèdre portant une ceinture hexagonale, j'ai observé les angles suivants :

<i>pp</i>	60°.26' et 60°.22'
<i>pd</i>	60.37 et 60.22
<i>dd</i>	59.56

Le dodécaèdre rhomboïdal exige tous les angles égaux à 60°; l'hexaméthylène-amine appartient donc au système cubique ou bien à un système d'assemblage qui s'en rapproche extrêmement. Ce résultat est conforme à ce que Boutlerow a publié sur ce sujet ⁽¹⁾ : l'examen cristallographique avait été confié à H. Baron, lequel compara ces cristaux à ceux du grenat.

L'hexaméthylène-amine est soluble dans une foule de dissolvants : eau, alcool, chloroforme, acétone, benzène, acide acétique, etc.; j'ai trouvé pour solubilité, à 12° :

Dans l'eau.....	81, ^{gr} 30 pour 100.
Dans l'alcool absolu....	3,22 »
Dans le chloroforme....	8,09 »

L'éther ne la dissout pas sensiblement.

La solubilité dans l'eau ne paraît pas augmenter avec la température, car une solution bouillante ne dépose que peu ou pas de cristaux en se refroidissant.

Hydrate. — Ayant abandonné, à une température voisine de 0°, une solution saturée d'hexaméthylène-amine, j'ai vu se former des prismes striés rappelant l'aspect du nitre, de dimensions énormes, celles du vase où se fait la cristallisation, très transparents quand on les a isolés. Ces cristaux, privés de leur eau-mère à la trompe et essorés dans du papier buvard, s'effleurissent rapidement, même dans une atmosphère de 4° ou 5° au-dessus de 0°, en prenant l'apparence de sulfate de soude effleuri. Ces

(1) *Liebig's Annalen*, t. CXLIV, p. 37.

particularités révèlent l'existence d'un hydrate. Le résultat suivant en indique la formule :

Perte d'eau pour 100..... 44,12.

Le calcul pour la formule $C^6H^{12}Az^4, 6H^2O$ exige 43,55 pour 100 d'eau. On voit donc que cet hydrate a précisément la formule totale de ses composants :



absolument comme l'aldéhydate d'ammoniaque



L'hydrate d'hexaméthylène-amine fond au-dessous de 15°, en donnant de l'eau en quantité insuffisante pour dissoudre l'hexaméthylène-amine qu'il contient et dont l'excès se précipite sous la forme d'une poudre blanche. Je l'obtins au commencement de février 1895; dans la séance de la Société chimique de Paris du 22 février, MM. Brochet et Cambier le signalèrent de leur côté.

Poids moléculaire. — Tollens, qui s'est fort occupé de l'hexaméthylène-amine, en a pris la densité de vapeur et a trouvé presque le chiffre théorique répondant à la formule en C^6 (1).

Des expériences cryoscopiques, faites par MM. Moschatos et Tollens (2), leur donnèrent des chiffres voisins de 121, c'est-à-dire plus rapprochés de la formule $C^6H^{12}Az^4 = 140$ que de la formule plus simple $C^3H^6Az^2 = 70$, que proposèrent un peu plus tard MM. Trillat et Fayollat (3).

J'ai fait de nouvelles déterminations cryoscopiques en milieu acétique et obtenu les résultats suivants :

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. XLIV, p. 529, 1885; *Berichte*, t. XVII, p. 653.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 957; 1893.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 22; 1894.

Substance pour 100	4 ^{gr}
Abaissment	1 ^o , 20
Poids moléculaire	130

Une seconde détermination, faite quelques instants après sur la même solution, donna un abaissement plus fort 1^o, 45, puis une troisième un chiffre plus fort encore, 1^o, 55. Bref, le poids moléculaire semblait tomber, d'après ces chiffres, de 130 à 107, puis 100, sa valeur réelle étant d'autant plus faible qu'il y avait plus longtemps que la solution était effectuée; aussi ai-je refait une nouvelle expérience le plus rapidement possible, afin d'obtenir le poids moléculaire correspondant à la dissolution immédiate. Elle a donné un résultat concordant parfaitement avec la formule en C⁶; soit

Substance pour 100	2 ^{gr} , 15
Abaissment	0 ^o , 61
Poids moléculaire	137 — C ⁶ H ¹² Az ⁴ = 140

Quelle est la cause de l'abaissement de la grandeur moléculaire du produit? Ce n'est pas seulement un doublement de la molécule, qui existe peut-être d'ailleurs; il y a lieu de le rejeter, en grande partie, sur la destruction d'une portion de la base en ses générateurs



On voit qu'une molécule d'hexaméthylène-amine en donne 10 par sa destruction; si l'on ne tient pas compte de la soustraction de l'eau au dissolvant ce qui en altère évidemment le point de fusion, on se rendra aussitôt compte du grand effet perturbateur produit par la décomposition d'une faible dose de la base.

Cette hypothèse trouve sa justification dans l'expérience suivante: l'hexaméthylène-amine dissoute dans l'acide acétique ne donne, après neutralisation par la potasse, qu'une action presque insignifiante sur le réactif de Nessler, si la

saturation a suivi immédiatement la dissolution, tandis qu'elle le rougit fortement et le précipite même, si la saturation a eu lieu au bout de quelque temps : dix minutes suffisent. L'hexaméthylène-amine seule, en présence ou non de la potasse, est d'ailleurs rigoureusement sans action sur ce réactif.

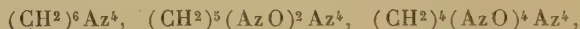
III. — THERMOCHEMIE DE L'HEXAMÉTHYLÈNE-AMINE, DE SON HYDRATE ET DE SES DÉRIVÉS NITROSÉS.

Bien que base tertiaire, ainsi que cela résulte de l'action des iodures alcooliques, qui sera traitée plus loin (p. 35), l'hexaméthylène-amine donne deux dérivés nitrosés : l'un découvert par Griess et Harrow ⁽¹⁾, la dinitrosopentaméthylène-tétramine $(\text{CH}^2)^5(\text{AzO})^2\text{Az}^4$, l'autre par Mayer ⁽²⁾, la trinitrosotriméthylène-triamine $(\text{CH}^2)^3(\text{AzO})^3\text{Az}^3$.

Toutefois, pour ce dernier, Mayer trouva, par la cryoscopie, $M = 195$ à 197 , valeur comprise entre

$$3 \text{ et } 4 \times \text{CH}^2.\text{AzO}.\text{Az}.$$

Je proposais alors le chiffre 4 pour avoir la série régulière



où le second terme diffère du premier par substitution de 2AzO à CH^2 et le troisième par une nouvelle substitution identique à la première. C'est alors que MM. Duden et Scharff ⁽³⁾, dans un long Mémoire sur la constitution de l'hexaméthylène-amine, reprirent la question : ils trou-

⁽¹⁾ *Berichte*, t. XXI, p. 2737.

⁽²⁾ *Berichte*, t. XXI, p. 2883; *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. I, p. 386; 1889.

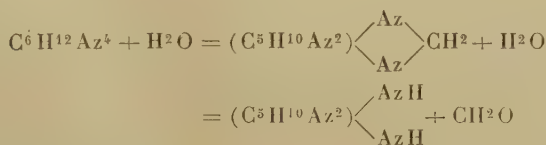
⁽³⁾ *Liebig's Annalen*, t. CCLXXXVIII, p. 218.

vèrent par la cryoscopie, dans l'acide acétique, que le dérivé $(\text{CH}^2.\text{Az}.\text{AzO})^n$ avait un poids moléculaire allant de 193 à 204, alors que la formule $(\text{CH}^2.\text{Az}.\text{AzO})^3 = 174$ et que la formule $(\text{CH}^2.\text{Az}.\text{AzO})^4 = 232$; mais par l'ébullioscopie, dans l'alcool, ils trouvèrent des chiffres allant de 159 à 185, comprenant par conséquent dans leur moyenne le chiffre 174.

Cela m'a décidé à en faire également la cryoscopie; j'ai choisi le benzène comme dissolvant et obtenu les résultats suivants :

Point de congélation du benzène..	5°, 44	»
Substance pour 100.....	0 ^{gr} , 4510	0 ^{gr} , 3847
Abaissement	0°, 132	0°, 110
Poids moléculaire.....	167	171

Ce résultat infirme donc la formule de constitution que j'avais alors proposée (*voir* plus loin, p. 54); mais je rappelle que j'ai, le premier, attiré l'attention sur ce fait que la nitrosation n'a lieu qu'avec *départ de carbone*, en raison de la non-existence primordiale de la fonction alcali secondaire; j'ai donné en même temps la véritable clef de cette réaction : il y a *hydratation préalable* de l'hexaméthylène-amine, ce qui crée des fonctions alcalis secondaires susceptibles de nitrosation; exemple :



(*Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 128).

Ce processus hydratant avec départ de CH^2O peut se répéter et a fait plus tard le pivot des recherches de MM. Duden et Scharff.

Mes recherches thermochimiques avaient été publiées
M. D.

avec les chiffres correspondant à $(\text{CH}^2 = \text{Az}.\text{AzO})^4$. Je les transcrirai ici avec les mêmes valeurs, celles-ci permettant une comparaison directe entre les trois substances.

Hexaméthylène-amine $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4$. — La base, recristallisée dans l'alcool, était en beaux cristaux de la composition théorique. Elle me donna pour 1^{gr}, une chaleur de combustion de

$$7189^{\text{cal}},48, \quad 7203^{\text{cal}},17, \quad 7198^{\text{cal}},85 \quad \text{et} \quad 7155^{\text{cal}},95; \\ \text{en moyenne } 7185^{\text{cal}},36,$$

soit, pour 1 mol. = 140^{gr} :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion...	1005 ^{Cal} ,85	1006 ^{Cal} ,53

et pour chaleur de formation à partir des éléments :



Sa chaleur de dissolution dans l'eau à 15° a donné pour une molécule dans 1^{lit},5 à 2^{lit},5 :

$$4^{\text{Cal}},80, \quad 4^{\text{Cal}},76, \quad 4^{\text{Cal}},84; \quad \text{en moyenne } 4^{\text{Cal}},80;$$

soit, pour la chaleur de formation à l'état dissous,

$$- 21^{\text{Cal}},93.$$

Ces nombres ont été contrôlés par la détermination de la chaleur de combustion du dinitrate d'hexaméthylène-amine cristallisé, $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4, 2\text{AzO}^3\text{H}$, corps facile à préparer. Il est même remarquable d'observer que ce corps, qui contient 47,37 pour 100 d' AzO^3H (trouvé 47,58), brûle en ne donnant que fort peu de cet acide; le maximum observé a été de 0^{gr},066. J'ai trouvé, pour chaleur de combustion de 1^{gr} :

$$3597^{\text{cal}},5, \quad 3600^{\text{cal}},3 \quad \text{et} \quad 3595^{\text{cal}},5; \quad \text{en moyenne } 3598^{\text{cal}},8,$$

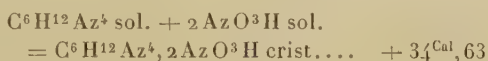
soit, pour 1 mol. = 266^{gr} :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion....	957 ^{Cal} , 28	955 ^{Cal} , 86

d'où, pour chaleur de formation par les éléments



D'autre part, j'ai trouvé (*Thermochimie des sels*) que :



Comme $Az + O^3 + H = Az O^3 H \text{ sol.} : + 42^{Cal}, 2$ on tire de ces résultats, pour chaleur de formation de l'hexaméthylène-amine :

$$92,94 - 34,63 - 2 \times 42,2 = -26^{Cal}, 09,$$

chiffre fort voisin du précédent. La concordance est satisfaisante, surtout si l'on considère la grandeur des chaleurs de combustion.

On peut donc admettre le chiffre 1006^{cal}, 5 pour chaleur de combustion de l'hexaméthylène-amine. Je rappelle que la synthèse par le chlorobromure de méthylène conduit à admettre l'individualité des groupes CH²; dans mes premières recherches sur la constitution de l'hexaméthylène-amine, j'avais considéré ce corps comme formé de groupes CH² liés des deux côtés à l'azote dans les proportions conformes aux valences; plus tard, MM. Duden et Scharff (*loc. cit.*) ont proposé une formule qui remplit aussi cette condition. Il était intéressant de voir quelle serait alors la chaleur de combustion de ce groupe CH², et si elle différerait beaucoup des valeurs que M. Matignon (1) lui a attribuées, suivant qu'il est relié à du car-

(1) *Thèse* (Faculté des Sciences); Paris, 1892.

bone, $C-CH^2-C$ ou H , ou à l'azote $-Az-CH^2-C$ ou H ; dans le premier cas, on a 156^{Cal} ; dans le second, une valeur plus grande : $164-165^{Cal}$. Il semble qu'ici la double liaison azotée ait encore augmenté cette valeur, puisqu'on trouve $\frac{1}{6} 1006,5 = 167^{Cal}, 75$.

Dinitrosopentaméthylène-tétramine $(CH^2)^5(AzO)^2Az^4$. — Corps facile à préparer. J'ai trouvé pour la combustion de 1^{gr} :

$$4697^{cal}, 7 \text{ et } 4690^{cal}, 6; \quad \text{en moyenne } 4694^{cal}, 3,$$

soit, pour 1 mol. = 186^{gr} :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion....	$873^{Cal}, 14$	$872^{Cal}, 28$

De ce dernier chiffre on déduit :



Nitrosométhylène-amine $(CH^2 = Az-AzO)^4$. — Très facile à purifier et s'obtenant en gros cristaux fusibles à 105° par évaporation spontanée de sa solution acétonique. Ce corps, en brûlant, a dégagé par gramme :

$$3218^{cal}, 3, \quad 3216^{cal}, 6, \quad 3227^{cal}, 9; \quad \text{en moyenne } 3220^{cal}, 9;$$

soit, pour 1 mol. prise avec l'exposant 4 = 232^{gr} :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion....	$747^{Cal}, 24$	$745^{Cal}, 96$

et, par conséquent, pour chaleur de formation :



On voit que le remplacement successif des CH^2 par $2AzO$ diminue notablement la chaleur de formation de ces corps et la rend de plus en plus endothermique. Aussi,

tandis que l'hexaméthylène-amine est relativement stable et peut même être distillée, au moins partiellement, les deux dérivés nitrosés chauffés ne tardent pas à se boursoufler considérablement en dégageant beaucoup de gaz. On peut aussi observer que la deuxième substitution produit une diminution plus considérable que la première :

	Différence.		Différence.
$(\text{CH}^2)^6 \text{Az}^4$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{AzO} - \text{CH}^2 \\ \text{id.} \end{array} \right.$	$- 26,73^{\text{Cal}}$	$\left\{ \begin{array}{l} 29^{\text{Cal}},06 \\ 35^{\text{Cal}},98 \end{array} \right.$
$(\text{CH}^2)^5 (\text{AzO})^2 \text{Az}^4$		$- 55,78$	
$(\text{CH}^2)^4 (\text{AzO})^4 \text{Az}^4$		$- 91,76$	

Toutefois, la chaleur de combustion du second s'éloigne relativement peu de la moyenne de la chaleur de combustion des deux autres :

$$872^{\text{Cal}},3, \quad \text{au lieu de} \quad \frac{1006,53 + 745,96}{2} = 876^{\text{Cal}},25.$$

Hydrate d'hexaméthylène-amine $\text{C}^6 \text{H}^{12} \text{Az}^4, 6 \text{H}^2 \text{O}$.

— On a vu plus haut les conditions de formation de ce corps dont l'existence est à prévoir, vu la forte chaleur de dissolution de l'hexaméthylène-amine; il se forme avec un dégagement de chaleur sensible. J'ai trouvé, entre $+ 3^\circ$ et $+ 5^\circ$:

Chaleur de dissolution de l'hydrate.... $- 5^{\text{Cal}},1$

d'où



puisque



IV. — ACTION DES ACIDES, SELS PROPREMENT DITS, SELS DOUBLES.
THERMOCHEMIE DES SELS.

Les acides bouillants employés en dose convenable et non anhydres, décomposent l'hexaméthylène-amine en aldéhyde formique et ammoniacque; l'odeur de l'aldéhyde se reconnaît aussitôt dans les vapeurs qui l'entraînent. Si l'on opère de telle façon que l'aldéhyde se dégage, il ne reste finalement que du sel ammoniacal :



Ceci nous indique que les atomes de carbone restent séparés dans la molécule, conformément à ce que nous avait déjà appris la synthèse de cette base par les dérivés méthyléniques bihalogénés.

Boutlerow avait indiqué cette facile destruction de l'hexaméthylène-amine. Plus tard, L. Hartung⁽¹⁾ trouva que cette décomposition était accompagnée de la formation de méthylamine en quantité notable et isola le chloroplatinate de cette dernière; l'acide azotique le conduisit aux mêmes résultats. Ces expériences ont été confirmées de nouveau par MM. Cambier et Brochet⁽²⁾, lesquels en reprenant d'anciennes expériences de Plüchl⁽³⁾ constatèrent que le chlorhydrate d'ammoniaque et l'aldéhyde formique donnent lieu effectivement à la formation des méthylamines. De ces résultats, ils conclurent que mes expériences sur l'hydrogénation de l'hexaméthylène-amine, laquelle donne de la triméthylamine, étaient illusoire en ce qui concerne la constitution de cette base, oubliant la nature essentiellement différente de nos conditions expérimentales. Je reviendrai ailleurs sur ce point, me bornant

(¹) *J. f. praktische Chemie*, t. XLIII, p. 597; 1891.

(²) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIII, p. 392; 1895.

(³) *Berichte*, XXI, p. 2117.

à noter ici que c'est par un mécanisme tout différent qu'à lieu la réaction considérée comme contradictoire. Loin d'être une objection, leurs expériences nécessitent précisément la décomposition initiale de l'hexaméthylène-amine en ses générateurs. La formation d'amines résulte ensuite du conflit des produits de décomposition, et cela suivant un mécanisme dont les raisons, tant chimiques que thermochimiques, se déduisent de l'étude de l'action de l'eau sur l'aldéhyde formique.

Au surplus, si l'on distille un acide sur de l'hexaméthylène-amine, on retrouve dans le liquide distillé la dose d'aldéhyde formique correspondant à l'hexaméthylène-amine employée; je me suis assuré de ce fait en dosant l'aldéhyde distillé par la méthode de Romijn (action de l'hypiodite de soude ou de potasse et titrage de l'iode non employé). C'est ainsi que 0^{gr}, 1583 de C⁶H¹²Az⁴, distillés en présence de 10^{cc}, d'HCl dilués à 100^{cc} environ ont donné 0^{gr}, 2040 de CH²O au lieu de 0^{gr}, 2035; d'autres expériences ont donné des résultats aussi concordants. Il est certain cependant que si l'on met les liquides longtemps en contact à chaud en disposant le réfrigérant en sens inverse, on peut finir par détruire l'aldéhyde formique; la réaction va d'autant mieux que les concentrations sont plus grandes : c'est la base du procédé si commode de préparer les méthylamines, donné par MM. Brochet et Cambier (1). Le passage de l'ammoniaque à la méthylamine s'exprime par l'équation suivante :



le passage de la méthylamine à la diméthylamine et de celle-ci à la triméthylamine s'exprime par des équations analogues.

(1) *Bulletin Soc. chim.*, t. XIII, p. 533; 1895.

Mais, si au lieu de faire agir brutalement les acides en grande masse ou à chaud, on les emploie avec ménagement, on peut faire des sels; c'est là un caractère remarquable de l'hexaméthylène-amine, que nous ne retrouvons chez aucune combinaison ammoniacale des autres aldéhydes. Le premier sel qui ait été préparé a été décrit par Boutlerow qui l'obtint par addition d' HCl à une solution alcoolique de base et lui attribua sa formule $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4, \text{HCl}$; Tollens a décrit un nitrate bien cristallisé $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4, 2 \text{AzO}^3\text{H}^{(1)}$.

Dans la synthèse de l'hexaméthylène-amine par le chlorobromure de méthylène, j'ai obtenu le bromhydrate $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4, \text{HBr}$ en magnifiques cristaux, rhomboédriques à une extrémité et scalénoédriques à l'autre. J'ai même mesuré l'angle principal du rhomboèdre ainsi que ses modifications b^1, d^1, a^1 ;

Trouvé : $pp, 96^\circ 47', 96^\circ 55', 96^\circ 43'$; $pb^1, 138^\circ 20', 138^\circ 38'$; $pd^1, 131^\circ 30'$.
Calculé : axes, 1 : 1, 034; $pb^1, 138^\circ 24'$; $pd^1, 131^\circ 36'$; $dd^1, 59^\circ 48' 15''$.

Enfin j'ai obtenu d'autres sels en opérant comme Boutlerow. J'ai préparé le sulfate acide et le phosphate; il faut avoir soin de dessécher ces sels rapidement et à basse température; ils peuvent alors se conserver presque indéfiniment.

L'hexaméthylène-amine est sensiblement neutre au tournesol, neutre à la phthaléine, mais basique au méthylorange ⁽²⁾, ce qui permet d'y doser directement tout l'acide en présence des deux premiers réactifs, ou comme l'ont fait MM. Brochet et Cambier les basicités successives, en combinant leur emploi avec celui du méthylorange.

Sulfate acide $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4, \text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$. — C'est un

⁽¹⁾ *Berichte*, t. XXIV, p. 695.

⁽²⁾ ESCHWEILER, *Berichte*, t. XXII, p. 1929.

corps blanc cristallisé fusible d'abord à 108° , bouillonnant vers 130° - 140° (sans doute perte de H^2O), se solidifiant ensuite pour fondre de nouveau vers 188° . Il ne change pas de poids à 100° . L'analyse a donné :

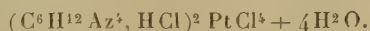
	Trouvé.	Calculé.
Acide sulfurique....	38,22	38,28
Azote.....	21,61	21,87

Phosphate $5C^6H^{12}Az^4, 6PO^4H^3, 10H^2O$. — Cristaux macrés, fusibles à 188° , en se décomposant et répondant aux analyses suivantes :

	Trouvé.	Calculé.
Acide phosphorique PO^4H^3 ...	40,33	40,05
Azote.....	18,67; 19,38	19,07
$10H^2O$ (perte à 100°).....	12,37	12,25

Le bromhydrate fond aussi à 188° : c'est donc un caractère commun aux trois sels; cette température est d'ailleurs voisine de celle où la base elle-même se décompose; leur existence montre dans l'hexaméthylène-amine une tendance à s'unir à diverses doses d'acides. Depuis, MM. Brochet et Cambier ont aussi préparé d'autres sels, savoir : $C^6H^{12}Az^4$, AzO^3H ; $(C^6H^{12}Az^4)^2SO^4H^2$; $C^6H^{12}Az^4$, SO^4H^2 . Mes études thermochimiques ont porté sur la plupart de ces sels que j'ai pu préparer tous avec leur composition exacte.

Sels doubles. — Comme la plupart des bases organiques, l'hexaméthylène-amine fournit de nombreux sels doubles. Son chloroplatinate répond à la formule

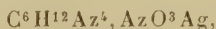


C'est encore Boutlerow qui a préparé ce premier sel double; depuis, MM. Moschatos et Tollens (1) ont pré-

(1) *Liebigs' Annalen*, t. CCLXXII, p. 271.

paré un certain nombre d'autres combinaisons; j'en ai obtenu moi-même de nouvelles que je rappellerai ici brièvement.

Hexaméthylène-amine azotate d'argent :



L'azotate d'argent en solution aqueuse, ajouté à une solution également aqueuse de la base, donne immédiatement un précipité blanc cristallisé en tables carrées ou rectangulaires. Le précipité cesse de se former lorsque l'on a ajouté une molécule de sel à une de base. La potasse décompose le sel double formé en oxyde d'argent, hexaméthylène-amine et azotate de potasse. Si donc la formule de ce corps tend à le rapprocher de l'amarine azotate d'argent $[(\text{C}^6\text{H}^5, \text{CH})^3\text{Az}^2]^2\text{AzO}^3\text{Ag}$, l'action des alcalis l'en éloigne, car on sait que la potasse décompose cette dernière substance en amarine argentique, amarine et azotate de potasse; de sorte qu'il n'y a pas lieu de comparer ces deux substances sous le rapport de la constitution.

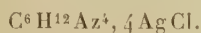
L'acide azotique dissout assez bien le sel double, l'ammoniaque encore mieux. La saturation ménagée de l'acide azotique par l'ammoniaque, ou de l'ammoniaque par l'acide azotique, fait réapparaître le précipité. La solution ammoniacale abandonnée à l'air, à la température ordinaire, laisse déposer des prismes durs, incolores, orthorhombiques, quelquefois biseautés et dont la teneur en argent est celle du produit initial.

		Calculé pour
	Trouvé.	$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4, \text{AzO}^3\text{Ag}.$
Ag pour 100.....	34,78	34,84

Chauffée avec l'eau, l'hexaméthylène-amine azotate d'argent ne se réduit qu'à la longue, mais la solution

ammoniacale laisse déposer rapidement de l'argent métallique.

Hexaméthylène-amine chlorure d'argent :



Cette même solution ammoniacale, additionnée d'HCl, donne un précipité blanc beaucoup moins facilement soluble dans l'ammoniaque que le chlorure d'argent, et se colorant moins vite à la lumière. La solution ammoniacale de ce précipité, évaporée à l'air, donne des prismes durs ayant la composition ci-dessus. On obtient bien plus abondamment ce corps en ajoutant de l'azotate d'argent à une solution récemment faite de 1 molécule d'hexaméthylène-amine dans 4 molécules d'acide chlorhydrique. La composition est la même.

	Trouvé.	Calculé.
AgCl pour 100.....	80,81; 80,00	80,39
Az pour 100.....	8,02	7,84

Hexaméthylène-amine carbonate d'argent :



Ayant reconnu que la solution de l'hexaméthylène-amine dans l'oxyde d'argent ammoniacal donnait à l'air un sel double carbonaté, j'ai cherché à combiner l'hexaméthylène-amine au carbonate d'argent : pour cela, on fait passer un courant de gaz carbonique dans une solution de 1 molécule de base et de 1 molécule d'oxyde d'argent dissous dans un excès d'ammoniaque. Par évaporation lente, on obtient des prismes presque incolores, très durs, pouvant avoir plusieurs centimètres de long. Leur analyse donne bien la composition correspondant à la formule indiquée.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	22,29	22,02
H.....	4,29	5,00
Az.....	15,51	15,57
Ag.....	36,09	36,04
H ² O (perte à 150°).....	17,83	15,02

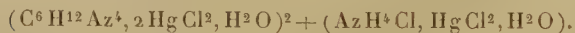
La trop forte perte de poids à 150° vient sans doute de la décomposition partielle du carbonate d'argent avec départ de CO².

Ce corps présente, vis-à-vis de l'acide azotique à froid et de l'eau à chaud, seule ou en présence de l'ammoniaque, les caractères de la combinaison avec l'azotate d'argent.

Chloromercurate C⁶H¹²Az⁴, 2HgCl², H²O. — Il se précipite sous la forme d'aiguilles soyeuses lorsqu'on ajoute une solution aqueuse de chlorure mercurique à une solution aqueuse d'hexaméthylène-amine; il se colore à 170° et se fonce de plus en plus jusqu'à 208°, où il fond en une masse jaune grisâtre. L'hexaméthylène-amine qu'il contient est encore susceptible de fixer Br² à la température ordinaire : le sel se transforme en une poudre jaunâtre à odeur de brome à peine perceptible. La dose de brome fixé a été de 23,25 pour 100, au lieu de 22,86 pour 100 calculé.

Chloromercurate C⁶H¹²Az⁴, HCl, 2HgCl², H²O. — Obtenu comme le précédent en remplaçant la solution aqueuse d'hexaméthylène-amine par une solution chlorhydrique, il se présente en aiguilles blanches, légères, soyeuses, fondant nettement à 165°, redevenant ensuite solides, puis se colorant vers 200° pour fondre de nouveau vers 210°. Ce corps fixe aussi le brome.

Chloromercurate double d'hexaméthylène-amine et d'ammonium :

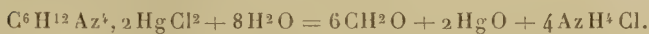


— Obtenu en ajoutant à une solution bouillante d'hexaméthylène-amine contenant du chlorure d'ammonium une solution concentrée de chlorure mercurique dissous à la faveur du chlorure d'ammonium; le précipité qui se fait au point de mélange des deux liquides disparaît par sa répartition dans la masse totale; par refroidissement il se

dépose des cristaux blancs, durs et denses, devenant opaques à 168°, ne fondant pas encore à 210°. Ce corps fixe 17,96 pour 100 de brome, c'est-à-dire Br² pour chaque molécule d'hexaméthylène-amine; si tout l'azote qu'il contient s'y trouvait sous forme de cette base, il devrait y avoir une fixation de 20,66 pour 100 de brome. Le calcul indique 18,36 pour la formule écrite plus haut.

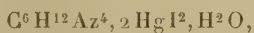
Ces chloromercures ne changent pas de poids à 100°. La molécule d'eau que j'ai adjointe ne saurait donc être affirmée; toutefois, les analyses s'accordent mieux avec sa présence.

L'eau bouillante les décompose peu à peu en donnant une poudre jaune qui n'est autre que de l'oxyde mercurique; il se dégage de l'aldéhyde formique. L'équation suivante, appliquée à l'un quelconque d'entre eux, permet de se rendre compte de la réaction :



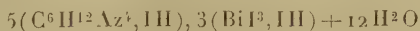
Si l'ébullition a été de courte durée et qu'on filtre, il se dépose des cristaux qui sont vraisemblablement un chloromercurate, dissous grâce au chlorure d'ammonium formé.

J'ai aussi préparé un *iodomercurate*

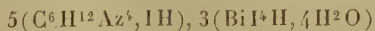


en cristaux jaune d'or fusibles à 165° en un liquide rouge, en ajoutant à une solution aqueuse d'hexaméthylène-amine un excès de réactif de Tanret, dissolvant à l'ébullition le précipité formé, puis laissant refroidir.

Enfin j'ai obtenu un *iodobismuthate*



ou



en cristaux rouges, perdant $12\text{H}^2\text{O}$ à 100° et devenant alors rouge-cinabre. Le produit déshydraté reprend l'eau atmosphérique.

Thermochimie des sels. — Les résultats qui précèdent montrent que l'hexaméthylène-amine est une véritable base. Il m'a semblé qu'il pouvait y avoir quelque intérêt à préciser par les méthodes calorimétriques l'intensité de sa fonction basique. J'ai étudié à cet effet sa chaleur de saturation par les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique et acétique, et la chaleur de dissolution du chlorhydrate, des trois sulfates et des deux nitrates connus.

Chaleur de saturation. — On a opéré suivant les méthodes habituelles avec 1 mol. = 2^{lit} de base et l'acide de concentration équivalente. Les résultats sont les suivants lorsqu'à $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4$ on ajoute successivement les acides :

1 molécule de base.	HCl.	AzO ³ H.	SO ⁴ H ² .	C ² H ⁴ O ² .
	Cal	Cal	Cal	Cal
Pour $\frac{1}{2}$ équivalent.....	1,13	1,15	2,11	0,53
» 1 »	2,13	2,19	4,10	0,81
» 2 »	2,32	2,37	3,51	1,06

Ce Tableau montre que l'addition du deuxième demi-équivalent d'acide nécessaire pour former le sel à un équivalent d'acide dégage moins de chaleur que le premier. On en conclut, inversement, que l'addition d'un équivalent de base à un équivalent de sel neutre dans l'état dissous, dégagerait :

Pour le chlorhydrate.....	$2 \times 1,13 - 2,13 = 0,13$
» le nitrate.....	$2 \times 1,15 - 2,19 = 0,11$
» le sulfate.....	$2 \times 2,11 - 4,10 = 0,12$
» l'acétate.....	$2 \times 0,53 - 0,81 = 0,25$

D'un autre côté, l'addition du deuxième équivalent d'acide pour la formation du sel biacide dégage :

	Cal
Pour le chlorhydrate.....	+ 0,19
» le nitrate.....	+ 0,18
» le sulfate.....	— 0,59
» l'acétate.....	+ 0,25

Cet ensemble permet de conclure à l'existence d'un sel neutre dissous légèrement dissocié; l'addition d'un excès de base ou, ce qui a été l'expérience réelle, la saturation de la base par une quantité d'acide insuffisante, montre un léger excès thermique; de même, l'addition d'une nouvelle dose d'acide produit un effet du même ordre, mais plus intense, ce qui répond soit à la dissociation du sel neutre diminuée par la présence d'un excès d'acide, soit à la formation d'un sel acide, lequel peut répondre d'ailleurs à une seconde fonction basique plus faible que la première.

Pour l'acétate, les deux effets sont égaux, et leur plus grande valeur indique une plus grande dissociation; je n'ai pas pu préparer d'acétate solide, conformément à ce qui arrive avec les alcalis faibles tels que l'aniline (¹).

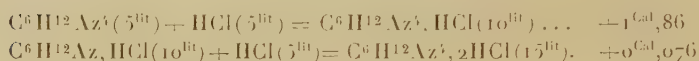
Le sulfate présente, comme les sulfates acides minéraux, l'abaissement thermique habituel, mais cet abaissement est moindre, ce qui concorde avec l'idée d'une seconde basicité.

Dans ces expériences, on ne peut pas pousser plus loin l'addition d'acide, car déjà le deuxième équivalent produit une légère décomposition de la base avec formation de sel ammoniacal et régénération d'aldéhyde formique,

(¹) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, 6^e série, p. 355; 1890.

comme l'indique le réactif de Nessler. Il est inutile d'ajouter que l'addition d'un alcali fort, potasse ou soude, dans les solutions ci-dessus restitue intégralement la différence des chaleurs de saturation des bases.

Enfin, et cette étude n'a été faite que pour le chlorhydrate parce que cette donnée a été utilisée dans la détermination de la chaleur de formation de l'aldéhyde formique; enfin, dis-je, la chaleur de saturation varie un peu avec la dilution; ainsi :



Chaleur de dissolution des sels. — Les sels ont été dissous dans environ 4^{lit} à 6^{lit} d'eau par molécule. J'ai trouvé les nombres suivants :

$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4, \text{HCl}$	$-\frac{1}{2}(3,98 + 3,89) \dots \dots$	$- 3,94^{\text{Cal}}$
$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4, \text{AzO}^3\text{H}$	$-\frac{1}{2}(5,55 + 5,45) \dots \dots$	$- 5,50$
$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4, 2\text{AzO}^3\text{H}$	$-\frac{1}{2}(14,14 + 14,37) \dots \dots$	$- 14,26$
$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4, \frac{1}{2}\text{SO}^4\text{H}^2$	$+\frac{1}{2}(0,90 + 0,92) \dots \dots$	$+ 0,91$
$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4, \text{SO}^4\text{H}^2$	$-\frac{1}{2}(1,50 + 1,70) \dots \dots$	$- 1,60$
$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4, \text{SO}^4\text{H}^2, \text{H}^2\text{O}$	$-\frac{1}{2}(4,64 + 4,78) \dots \dots$	$- 4,71$

En particulier, ce dernier résultat montre bien l'individualité du sulfate hydraté, que MM. Cambier et Brochet n'avaient pas obtenu.

Chaleur de formation des sels solides. — En combinant ces données avec les précédentes, et sachant que

$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4 \text{ crist.} + \text{eau} = \text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4 \text{ diss.} \dots \dots$	$+ 4,80^{\text{Cal}}$
$\text{HCl gaz} + \text{eau} = \text{HCl diss.} \dots \dots \dots$	$+ 17,40$
$\text{AzO}^3\text{H gaz} + \text{eau} = \text{AzO}^3\text{H diss.} \dots \dots \dots$	$+ 14,40$
$\text{AzO}^3\text{H sol.} + \text{eau} = \text{AzO}^3\text{H diss.} \dots \dots \dots$	$+ 6,60$
$\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ sol.} + \text{eau} = \text{SO}^4\text{H}^2 \text{ diss.} \dots \dots \dots$	$+ 16,20$

on a, pour la chaleur de formation des sels solides :

$C^6H^{12}Az^4sol.$	$+ HClgaz$	$= C^6H^{12}Az^4, HCl sol.$	$+28,27^{Cal}$
$C^6H^{12}Az^4sol.$	$+ AzO^3Hgaz$	$= C^6H^{12}Az^4, AzO^3H sol.$	$+26,89$
$C^6H^{12}Az^4sol.$	$+ 2AzO^3Hgaz$	$= C^6H^{12}Az^4, 2AzO^3H sol.$	$+50,23$
$C^6H^{12}Az^4sol.$	$+ AzO^3H sol.$	$= C^6H^{12}Az^4, AzO^3H sol.$	$+19,09$
$C^6H^{12}Az^4sol.$	$+ 2AzO^3H sol.$	$= C^6H^{12}Az^4, 2AzO^3H sol.$	$+34,63$
$C^6H^{12}Az^4sol.$	$+ \frac{1}{2}SO^4H^2sol.$	$= C^6H^{12}Az^4, \frac{1}{2}SO^4H^2sol.$	$+16,08$
$C^6H^{12}Az^4sol.$	$+ SO^4H^2sol.$	$= C^6H^{12}Az^4, SO^4H^2sol.$	$+26,11$
$C^6H^{12}Az^4SO^4H^2sol. + H^2O sol.$		$= C^6H^{12}Az^4, H^2SO^4H^2O sol. .$	$+ 1,66$

On obtiendrait les chaleurs de formation à partir de SO^4H^2 ou de AzO^3H liquide en modifiant ces chiffres en raison de la chaleur de fusion desdits acides.

Ces données montrent combien nettement est indiquée l'existence d'une deuxième fonction basique intervenant dans la formation des sels rapportée à l'état solide. Nous voyons l'addition du deuxième équivalent d'acide azotique solide dégager $15^{Cal}, 5$, presque autant que le premier; celle du deuxième équivalent d'acide sulfurique solide, 10^{Cal} , c'est-à-dire plus que la formation du bisulfate de potasse, à partir du sulfate neutre solide et de l'acide solide, qui ne dégage que $7^{Cal}, 5$. A noter aussi que la chaleur de formation du nitrate dépasse plus celle du sulfate que dans les sels similaires de potasse ou de soude, où cette différence n'atteint que $1^{Cal}, 8$ au lieu de $19,09 - 16,08 = 3^{Cal}$ et $34,63 - 26,11 = 2 \times 4^{Cal}, 26$ trouvés ci-dessus.

Cet ensemble montre, en outre, que l'hexaméthylène-amine est une base faible, puisque sa chaleur de saturation est de $11^{Cal}, 6$ environ plus petite que celle des sels de potasse correspondants. Le chlorhydrate, l'azotate et le sulfate présentent en solution le même état de stabilité ou très voisin, la différence étant sensiblement la même qu'entre celles des sels alcalins correspondants :

Acide chlorhydrique	$13,7 - 2,13 = 11,57$	^{Cal}
Acide azotique	$13,7 - 2,19 = 11,51$	
Acide sulfurique	$15,8 - 4,10 = 11,70$	

Pour l'acétate, la différence est beaucoup plus grande :

$$13,3 - 0,8 = 12,5^{\text{Cal}}$$

ce qui est conforme à ce que M. Berthelot nous avait fait connaître sur l'état des sels dissous, dissociés inégalement, le plus dissocié étant celui qui possède une chaleur de saturation plus faible et des chaleurs de saturation surnuméraires plus fortes.

A quel ordre de bases peut-on comparer l'hexaméthylène-amine? Si nous voulions la comparer à quelques bases métalliques prises sous forme de précipité, il faudrait ajouter aux chaleurs de saturation observées la chaleur de dissolution de la base; on aurait ainsi :



ce qui la place près des oxydes de zinc, de cuivre, de plomb, d'argent (dans l'azotate), etc. En fait, Tollens et Moschatos ont constaté que cette base partage les acides du sulfate de cuivre et de l'azotate de plomb, et en précipite des sels basiques, mais elle est sans effet sur les sels magnésiens ou cadmiques dont la chaleur de formation est plus grande. Les mêmes conclusions peuvent être tirées de la comparaison des sels pris sous forme solide.

Si nous voulions la comparer aux bases organiques, c'est des anilines qu'il faudrait la rapprocher; cependant c'est une base un peu plus forte; comme elles, elle fait virer le méthylorange, mais elle est plutôt basique au tournesol alors que ces bases sont indifférentes à ce réactif. On verra plus loin que les quinoléines offrent sensiblement les mêmes chaleurs de formation salines que

les anilines; l'isoquinoléine, entre autres, peut fournir un terme de comparaison; cette base donne :

C^9H^7Az sol. + HCl diss. = sel dissous..... + 5,01

C^9H^7Az sol. + HCl gaz. = sel solide..... + 25,67

valeurs plus basses que celles qui concernent l'hexaméthylène-amine.

Telles sont les principales conséquences de l'étude des sels, la dominante étant celle de l'existence d'une deuxième basicité.

V. — ACTION DES ÉTHERS HALOGÉNÉS.

Les iodures alcooliques donnent avec l'hexaméthylène-amine des corps de la formule $C^6H^{12}Az^4.RI$; Boutlerow avait signalé l'action de l'iodure d'éthyle et celle de l'iodure de méthylène, mais ne s'attacha pas à cette étude. Wohl (1) s'occupa de la question plus tard et prépara les combinaisons $C^6H^{12}Az^4.CH^3I$, C^2H^5I , $\frac{1}{2}CH^2I^2$. Ces corps ont toutes les propriétés des ammoniums quaternaires : solubilité facile dans l'eau, faible dans l'alcool, nulle dans l'éther et précipitation de leur solution aqueuse par les alcalis concentrés.

J'ai constaté que si l'on chauffe pendant quelque temps à 100° le mélange d'iodéthylate d'hexaméthylène-amine et de potasse concentrée, le premier corps se rassemble à la surface sous forme huileuse, en grande partie inaltéré, tandis qu'il s'est régénéré un peu d'hexaméthylène-amine. En effet, le benzène, agité avec la couche huileuse et additionné, après filtration, d'iodure d'éthyle, donne au bout de quelques heures des cristaux d'iodéthylate identique au produit primitif. Il fond comme lui à 146° (Wohl indique 133°, j'ai toujours trouvé 146°) et analysé il donne 42,90 pour 100 d'iode, c'est-à-dire le chiffre théorique.

Ces combinaisons font ressortir le caractère de base ter-

(1) *Berichte*, t. XIX, p. 1840.

taire de l'hexaméthylène-amine. J'ai essayé vainement de fixer plusieurs molécules d'iodure sur cette base : si l'on prolonge l'action, on passe à un ordre de réactions compliquées, au cours desquelles il y a formation de nombreuses amines : ainsi, en chauffant pendant plusieurs heures un mélange d'hexaméthylène-amine, d'iodure d'éthyle et d'alcool absolu, on obtient à la distillation sur la potasse des bases gazeuses puis des huiles passant jusqu'à 300°. J'espère revenir sur ce point.

J'ai préparé de nouvelles combinaisons, surtout dans le but d'étendre une nouvelle méthode de préparation des amines primaires qui découle des propriétés de ces ammoniums.

Iodamylate $C^6H^{12}Az^4.C^5H^{11}I$. — On obtient ce corps en quelques minutes lorsqu'on chauffe à reflux à la température d'ébullition un mélange d'alcool amylique, d'iodure d'amyle et de base. La dissolution qui se produit d'abord est suivie d'une prise en masse; on cesse le feu; on essore et on lave, de préférence au chloroforme. Le produit conserve une odeur tenace d'alcool amylique et renferme des impuretés qui le colorent en jaune et sont difficiles à éliminer.

Il est préférable de prendre une solution chloroformique d'hexaméthylène-amine, d'y ajouter une fois et quart à une fois et demie la quantité théorique d'iodure d'amyle et de chauffer à reflux pendant sept ou huit heures au point d'ébullition du mélange. On obtient un précipité nacré que des lavages au chloroforme rendent absolument blanc.

Les liquides mères sont colorés en jaune et contiennent des produits complexes lesquels, distillés sur la potasse, fournissent des huiles alcalines passant de 80° à 300° et plus. C'est un fait à rapprocher de l'action d'un excès d'iodure d'éthyle.

L'iodamylate d'hexaméthylène-amine forme des lamelles blanches, nacrées, d'une légère odeur amylique, très amères, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool

fort, encore moins dans l'éther ou le chloroforme, fusibles vers 156°, jaunissant déjà à 146°. Leur analyse donne en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Azote.....	15,90	16,56
Iode.....	36,95	37,86

Ce corps fixe I³ par l'iode ioduré en donnant un précipité cristallisé vert foncé fusible à 127°, se ramollissant déjà à 117°. L'analyse conduit à la formule



analogue à celle que j'ai trouvée pour l'iodure d'iodométhylate $C^6H^{12}Az^4.CH^3I.I^3$, corps cristallisé vert, fondant nettement à 144°.

J'ai aussi préparé un iodure d'iodéthylate fusible à 67°, répondant à la formule $C^6H^{12}Az^4.C^2H^5I.I^4.6H^2O$, perdant son eau à 100° (*Bull. Soc. ch.*, t. XIII, p. 355).

Iodallylate et chlorobenzylate. — Ces deux corps se préparent beaucoup plus facilement : à une molécule d'hexaméthylène-amine, pulvérisée et délayée dans quatre fois son poids de chloroforme, on ajoute un peu plus d'une molécule, soit d'iodure d'allyle, soit de chlorure de benzyle. On élève doucement la température : lorsque l'ébullition du chloroforme commence à se produire, la réaction s'anime et s'achève rapidement, surtout avec l'iodure d'allyle; en vingt minutes, on peut la considérer comme terminée.

Par essorage à la trompe, on enlève l'excès de chloroforme, suffisant pour avoir retenu en dissolution l'hexaméthylène-amine et l'éther qui n'ont pas réagi; un lavage au chloroforme achève leur départ et il reste sur l'entonnoir un produit absolument blanc, bien cristallisé, offrant la composition théorique. Le rendement atteint facilement 96 pour 100 dans cette opération et, de plus, les liqueurs-mères chloroformiques, abandonnées à elles-

mêmes, fournissent encore, au bout de quelques jours de repos, à la température ordinaire, de nouveaux cristaux alors magnifiques, pouvant atteindre 0^m,01 à 0^m,02 de long sur plusieurs millimètres de côté. Le rendement total devient ainsi presque théorique.

Iodallylate C⁶H¹²Az⁴.C³H⁵I. — Cristaux blancs, sensiblement inodores, de saveur amère, paraissant appartenir au système orthorhombique, se colorant vers 140°, fusibles avec décomposition et bouillonnement vers 148°, très solubles dans l'eau, assez dans l'alcool, insolubles dans l'éther et le chloroforme, précipités de leur solution aqueuse concentrée par la potasse et la soude.

Leur solution est neutre et fait la double décomposition avec les sels d'argent. Leur analyse donne 41,17 pour 100 d'iode au lieu de 41,23, calculé pour la formule ci-dessus.

Comme les autres sels d'ammonium, l'iodallylate précipite par une foule de réactifs : iode, brome, chlorure de mercure, iodure de bismuth et de potassium, etc.

Chlorobenzylate C⁶H¹²Az⁴.C⁶H⁵.CH²Cl. — Mêmes propriétés générales que le précédent sauf une amertume extrême, désagréable, et le point de fusion mal défini vers 192° après commencement de coloration vers 180°.

L'analyse effectuée sur un produit de premier jet simplement lavé une fois au chloroforme a donné en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Cl.....	13,63	13,32
Az.....	20,58	21,00

Chloroplatinate du chlorobenzylate



— Le chlorure de platine donne directement un précipité jaune pâle, ténu et très peu soluble dont la teneur en platine correspond à la formule ci-dessus.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour 100.
Pt:.....	22,26	22,41

VI. — NOUVELLE MÉTHODE DE PRÉPARATION DES AMINES PRIMAIRES.

Action des acides sur les sels d'ammonium d'hexaméthylène-amine. — Puisque l'acide chlorhydrique détruit l'hexaméthylène-amine selon l'équation



il est rationnel de se demander si, en agissant sur les alcooylates halogénés, il ne les détruira pas d'une façon analogue :



Une telle réaction devra se produire, si l'action hydratante ne porte pas sur la fraction



constitutive du sel d'ammonium, pour en séparer le groupement RI; elle aura lieu si ce groupement est plus solidement lié à l'azote que les CH^2 de l'hexaméthylène-amine.

Les corps AzH^3RI ainsi engendrés ne sont autres que des sels d'amines primaires.

Le premier essai a porté sur l'iodométhylate. En faisant bouillir ce corps dans une capsule avec une trentaine de fois son poids d' HCl au $\frac{1}{40}$, on obtient au bout de vingt minutes une solution qui, avec le réactif bismuthique ($BiI^3 + KI$), fournit un abondant précipité de larges paillettes hexagonales d'un rouge vif en masse, mordorées et miroitantes quand elles sont suspendues dans la liqueur. De l'hexaméthylène-amine, mise à bouillir comparativement dans les mêmes conditions, ne donne rien avec

le réactif en question, d'où il résulte que l'hexaméthylène-amine a été détruite et qu'il ne s'est pas formé de base nouvelle en dose sensible. Les paillettes recueillies et lavées après essorage avec de l'alcool à 90° ont donné pour 100

Iode.....	69,34
Bismuth	24,89

alors que l'iodobismuthate de méthylamine décrit par Kraut ⁽¹⁾ $(\text{CH}^3.\text{AzH}^2.\text{IH})^3(\text{BiI}^3)^2$ exige

Iode.....	69,66
Bismuth	25,13

Pour vérifier que la base formée était la monométhylamine, on a transformé le bismuthate en chloroplatinate. Ce chloroplatinate était jaune d'or, en paillettes plus ou moins bien hexagonales.

		Calculé pour
	Trouvé.	$(\text{CH}^3\text{AzH}^2.\text{HCl})^2\text{PtCl}^4$.
Pt pour 100.....	41,46	41,31

La réaction est très près d'être quantitative, d'après le poids de bismuthate recueilli dans une expérience faite exprès; il est bon d'opérer avec des solutions un peu concentrées, vu la solubilité du bismuthate de méthylamine dans le réactif.

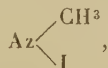
Comme, dans cette réaction, on chauffe et que l'aldéhyde formique produit se trouve momentanément en contact avec le chlorhydrate d'ammoniaque, il pourrait se faire que, selon la réaction indiquée par J. Plöchl ⁽²⁾, la méthylamine formée provînt de l'action réciproque de

⁽¹⁾ *Liebig's Annalen*, t. CCX, p. 310.

⁽²⁾ *Berichte*, t. XXI, p. 2117.

ces substances. L'expérience comparative que j'ai mentionnée montre que cette quantité serait, en tous cas, inférieure à la limite de sensibilité du réactif bismuthique dans les conditions où j'ai opéré; de plus, d'après l'auteur cité, il faut un contact prolongé et une certaine concentration, ce qui n'existe pas dans mes expériences. Pendant la réaction, il se dégage une odeur insupportable d'aldéhyde formique, de sorte qu'on peut dire que cet élément, se trouvant éliminé, se trouve mis hors d'action (*voir* plus haut, p. 22).

Pour prouver que la méthylamine formée provenait au moins presque en entier de l'existence du groupe



je me suis ensuite adressé à l'iodamylate et c'est pour vérifier cette conséquence que je l'ai préparé. Le résultat a confirmé mon attente; l'hydratation est seulement plus lente; il faut réitérer plusieurs fois l'action de l'acide et chauffer pendant plusieurs heures. Le liquide obtenu, distillé avec la potasse caustique, donne d'abord de l'ammoniaque et peut-être un peu de méthylamine, puis, vers 100°, une base plus légère que l'eau, très soluble dans ce véhicule, d'odeur amylique; elle passe presque tout entière dans les premières portions. Si l'on pousse plus loin la distillation, l'eau entraîne une petite quantité de gouttelettes huileuses qui la surnagent sans s'y dissoudre, d'odeur également amylique. J'ai observé que ce composé se produisait en d'autant plus grande abondance que la chauffe avait été moins prolongée et, quelques années plus tard, j'ai déterminé sa nature lorsque je fus amené à perfectionner cette méthode de préparer les amines primaires. Les portions basiques solubles passées à la distillation donnent par l'addition de potasse caustique un liquide surnageant, limpide et mobile, qui n'est autre

que de l'amylamine souillée d'un peu d'ammoniaque et de l'huile insoluble signalée. On en sépare facilement l'amylamine par le réactif bismuthique employé à chaud. Après filtration l'iodo-bismuthate d'amylamine cristallise en jolies aiguilles mordorées, rouge brun après dessiccation. Analyse :

		Calculé pour
	Trouvé.	$(C^5H^{11}AzH.IH)^3(BiI^3)^2$.
Bismuth pour 100.....	22,72	22,81

L'amine régénérée de ce bismuthate et transformée en chloroplatinate donne un sel double contenant Pt pour 100, 33,93 au lieu de 33,73 calculé. On est donc en droit de conclure que le groupement



subsiste après l'hydratation, et que la destruction des sels d'ammonium de l'hexaméthylène-amine fournit un nouveau moyen de préparer les *amines primaires*.

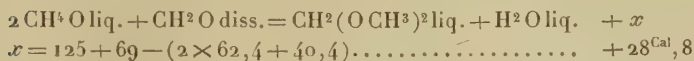
J'ai pu heureusement modifier cette méthode, l'étendre et l'appliquer non seulement aux amines grasses de la série saturée dont j'avais pris intentionnellement deux termes éloignés, mais encore à deux autres amines, l'une, de la série grasse non saturée, l'allylamine, et l'autre, contenant un noyau aromatique, la benzylamine; résultats qui montrent une généralisation possible de cette réaction.

Un perfectionnement, suscité à la fois par l'emploi que j'en avais déjà fait dans les destructions des composés méthyléniques des amines méthyliques à propos d'une méthode de séparation publiée antérieurement ⁽¹⁾ et par des résultats thermochimiques alors en cours d'études, a

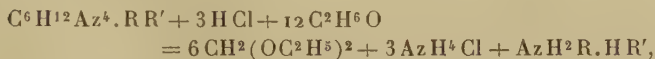
(¹) *Thèse de Pharmacie*. Paris, 1896.

été de faire la destruction en milieu non aqueux, mais alcoolique, afin d'éviter les réactions méthyloxydantes et surtout accélérer le départ de l'aldéhyde formique.

Mes recherches donnaient pour chaleur de formation de l'aldéhyde formique dissous, $40^{\text{Cal}},4$; d'un autre côté, MM. Berthelot et Ogier ⁽¹⁾ ont trouvé pour chaleur de formation du méthylal liquide 125^{Cal} ; de sorte que la formation de ce corps aux dépens de l'alcool méthylique liquide (chal. de form. : $62^{\text{Cal}},4$) et de l'aldéhyde formique dissous se solde par un dégagement de chaleur de $28^{\text{Cal}},8$.



Avec l'alcool ordinaire on aurait vraisemblablement un chiffre du même ordre; en tous cas, on peut sûrement escompter une plus grande facilité de réaction en provoquant la transformation avec production simultanée de formal diéthylique $\text{CH}^2 (\text{OC}^2 \text{H}^5)^2$. L'équation de transformation devient alors

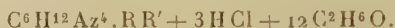


R étant le radical alcoolique, R' le radical acide de l'éther minéral employé. On voit que l'on obtient 6 molécules de formal $\text{CH}^2 (\text{OC}^2 \text{H}^5)^2$ et que la nouvelle équation, comparée à celle sans alcool, comporte un dégagement de chaleur supplémentaire égal à six fois celle du formal à partir de ses composants : alcool et aldéhyde. Dans le cas où l'on emploierait l'alcool méthylique, on aurait par rapport à l'ancienne équation un dégagement de chaleur supérieur de $6 \times 28,8 = 172^{\text{Cal}},8$. C'est une quantité énorme.

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXIII, p. 200.

L'expérience a justifié ces prévisions autant que je pouvais le désirer.

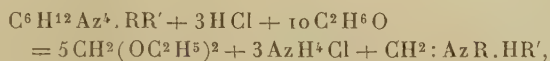
Préparation des amines. — On met dans un appareil distillatoire les quantités de sel d'ammonium, d'alcool à 95° et d'acide chlorhydrique pur des laboratoires, correspondant à peu près aux proportions théoriques



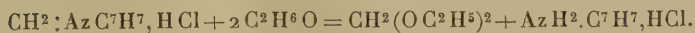
La dissolution se fait rapidement; on chauffe ensuite doucement jusqu'à ce que des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque apparaissent. Bientôt leur quantité augmente rapidement et le liquide se sépare en deux couches, l'une, supérieure, de formal diéthylique, l'autre, l'inférieure, est une solution hydroalcoolique saturée de chlorhydrate d'ammoniaque et contenant aussi le sel d'amine; c'est grâce à la richesse du mélange en chlorures que le formal se sépare et vient surnager : on sait que les acétals se séparent facilement par le sel marin, le chlorure de calcium, etc. Cette phase s'accomplit avec un grand dégagement de chaleur et se continue presque d'elle-même : avec l'iodallylate, elle s'accélère au point de devenir violente. Lorsque la couche supérieure ne paraît plus augmenter, on distille jusqu'à ce qu'elle disparaisse; on peut par le chlorure de calcium séparer dans le liquide distillé 65 pour 100 du formal théorique à obtenir. Le résidu est une solution aqueuse de sel ammoniac et de sel d'amine : on peut par une simple filtration à la trompe séparer le sel ammoniac qui a cristallisé, afin de rendre les opérations ultérieures plus faciles; on a, du premier coup, de 50 à 60 pour 100 du sel théorique. Le liquide filtré est réintroduit dans l'appareil distillatoire et soumis à une nouvelle attaque avec le tiers du mélange chlorhydro-alcoolique primitivement employé; après-distillation d'un volume égal à celui qu'on vient d'introduire, on fait une troisième attaque et

on distille. A ce moment la réaction est en général terminée, ce qu'on reconnaît à ce que le produit distillé n'a plus l'odeur particulière du formol.

Ces attaques successives sont nécessaires, du moins dans les conditions où l'on vient d'opérer, car il est hors de doute qu'en employant un acide plus concentré, voire même du gaz, on abrégerait ces opérations déjà fort courtes (six heures ont suffi pour se procurer la benzylamine passant à 184°, à partir de 70^{es} de chlorure de benzyle et de 70^{es} d'hexaméthylène-amine); elles sont nécessaires, car il se produit une phase intermédiaire marquée par la formation d'un composé méthylénique de l'amine qui va prendre naissance :



et la destruction de la nouvelle base est plus longue que celle du sel d'hexaméthylène-ammonium. Dans le cas du chlorobenzylate, on peut démontrer facilement l'existence du corps intermédiaire en prenant le résidu de la première distillation après séparation du sel ammoniac; la potasse en sépare une huile incolore épaisse, presque aussi lourde que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble dans l'éther et qui, lavée à l'eau, pour soustraire l'ammoniaque et la benzylamine qu'elle peut contenir, puis traitée séparément par HCl et C²H⁶O, donne du formol diéthylique et du chlorhydrate de benzylamine pur, cristallisant en larges écailles blanches, brillantes, d'où la potasse concentrée sépare une huile qui se dissout sans louche par la dilution :



Ce chlorhydrate sans aucune recristallisation a donné à l'analyse 24,51 pour 100 de chlore au lieu de 24,73 calculé.

L'huile insoluble présente donc les caractères d'une combinaison de benzylamine et d'aldéhyde formique.

C'est précisément une combinaison analogue que j'avais obtenue dans la préparation de l'amylamine et l'observation de sa formation en d'autant plus grande quantité que l'attaque par HCl avait été plus courte confirme l'interprétation que je viens de donner. Du reste, cette huile distille vers 300° sans altération sensible et, traitée par $\text{HCl} + \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, elle donne aussi du formol et un chlorhydrate d'amine dont le chloroplatinate fort bien cristallisé contient 33,53 pour 100 de platine, alors que la formule $(\text{C}^3\text{H}^{11}\text{AzH}^2.\text{HCl})^2\text{PtCl}^4$ exige 33,39.

Ces expériences mettent formellement en évidence la nature de la phase intermédiaire dont il s'agit.

Il n'y a donc plus, après avoir provoqué la formation de l'amine primaire, qu'à la séparer du sel ammoniac par des méthodes appropriées au cas étudié. Dans le cas de la benzylamine la chose fut aisée : la base séparée par la potasse distilla totalement à 184° et présenta les caractères de la plus grande pureté; l'allylamine fut séparée par l'alcool absolu sous forme de chlorhydrate contenant 37,96 pour 100 de chlore alors que le chlorhydrate d'allylamine exige 38,16.

Je dois ajouter que les rendements sont bons; plus de 87 pour 100 pour la benzylamine, plus de 75 pour 100 pour l'allylamine.

En résumé, on voit que, par les modifications apportées, la réaction théorique devient un mode de préparation très facile des amines primaires pures, dès l'instant où l'on peut combiner l'éther minéral correspondant avec l'hexaméthylène-amine, ce qui paraît probable pour un assez grand nombre de cas. Les manipulations sont simples et n'exigent pour les cas étudiés, ni tubes scellés, ni hautes températures, ni la séparation de l'amine primaire d'avec les amines plus substituées, celles-ci ne se formant pas.

VII. — ACTION DE LA CHALEUR SUR L'HEXAMÉTHYLÈNE-AMINE.

Au moment où je m'occupais de l'hexaméthylène-amine, MM. Trillat et Fayollat ⁽¹⁾ proposèrent pour sa formule

le schéma $\text{CH}^2 \begin{cases} \text{Az} = \text{CH}^2 \\ \text{Az} = \text{CH}^2 \end{cases}$, analogue à celui que l'on

attribue aux hydramides de la série aromatique. En 1869, M. Friedel ⁽²⁾ avait précisément proposé ce dédoublement de la formulé et le rapprochement avec l'hydrobenzamide. Or on sait que les hydramides peuvent s'isomériser et donner des bases fortes rien que par l'action de la chaleur; c'est dans le but de vérifier cette relation, que j'entrepris l'étude de l'action de la chaleur; on aurait dû obtenir la

dihydroglyoxaline la plus simple $\text{CH} \begin{cases} \text{Az} - \text{CH}^2 \\ \text{AzH} - \text{CH}^2 \end{cases}$. Les

résultats sont loin d'être tels et montrent la profonde divergence qui existe entre l'hexaméthylène-amine et les hydramides dont on a tenté de la rapprocher.

Chauffée seule en tubes scellés, à 180°, pendant douze heures, l'hexaméthylène-amine est à peine altérée; mais à 5°-10° au-dessus et mieux à 195°-200°, elle subit une décomposition profonde. A l'ouverture du tube on constate une énorme pression due à des gaz alcalins à odeur de triméthylamine; le fond du tube est occupé par une masse noire poreuse très soluble dans l'alcool.

Gaz. — Dans une expérience faite exprès, 2^{gr} d'hexaméthylène-amine ont donné 490^{cc} de gaz recueillis sur la cuve à mercure. Dans ce gaz l'oxygène enfermé sous forme d'air dans le tube scellé avait disparu, mais on y retrouva exactement l'azote; la portion soluble dans l'eau

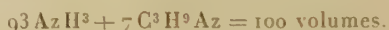
(¹) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XI, p. 22; 1894.

(²) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XI, p. 274; 1869.

était de 92,7 pour 100, la portion insoluble était de l'azote, sans hydrogène ni hydrocarbures. L'analyse eudiométrique rapportée à 100 volumes de gaz solubles montra que dans ces 100 volumes il existait condensés :

Az. 50 vol. H. 171 vol. C (vap.) 21 vol.

ce qui peut s'écrire :



En effet, ce gaz a consommé 107 volumes d'oxygène, conformément à l'équation



en donnant la moitié de son volume d'Az et 21 pour 100 de CO^2 .

Toute autre équation où interviendrait de la mono- ou de la diméthylamine conduirait aux mêmes résultats eudiométriques. Exemple :



Pour affirmer la nature du gaz carboné il fallait donc le séparer du grand excès d'ammoniaque. A cet effet, j'ai ouvert beaucoup d'autres tubes en dirigeant les gaz dans de l'acide chlorhydrique.

La solution a donné avec l'iodure de potassium iodé un précipité instantané cristallisé $(\text{CH}^3)^3 \text{ Az IHI}^4$, fusible à 66° contenant 2,13 pour 100 d'azote, précipité que j'ai montré antérieurement être caractéristique de la triméthylamine ⁽¹⁾; de plus, l'iodure de bismuth dissous dans l'iodure de potassium a donné un précipité totalement cristallisé répondant exactement à la formule



(¹) *Thèse de Pharmacie*, Paris, 1896.

C'est dire que la triméthylamine est la portion dominante, sinon unique, du gaz carboné.

La dose du gaz peut atteindre $\frac{4}{5}$ du poids de l'hexaméthylène-amine chauffée, soit $\frac{1}{7}$ en poids d'azote perdu sous forme de gaz ammoniac et de triméthylamine; c'est plus du $\frac{1}{3}$ de ce que l'hexaméthylène-amine contient d'azote.

Base noire $C^{21}H^{22}Az^8O^2$. — La masse noire est vraisemblablement un mélange de plusieurs substances, mais il y en a une qui domine de beaucoup et qu'on peut obtenir avec la même composition dans des expériences ou par des moyens d'extraction différents. On peut, par exemple, dissoudre le produit noir dans l'alcool à 95° où il se dissout très bien et le précipiter ensuite par l'addition de 2 volumes d'éther ordinaire: il se fait un volumineux précipité marron qu'on filtre et lave soit avec de l'éther, soit avec de l'eau. Par dessiccation ce précipité diminue considérablement de volume, prend une teinte franchement noire, devient très friable et ressemble à de la gomme Kino. On peut aussi dissoudre la matière noire dans HCl et précipiter la base par de l'ammoniaque; la substance a les mêmes caractères; mais la précipitation de la solution alcoolique par l'éther a l'avantage de ne pas introduire de sel étranger.

La substance noire ainsi obtenue possède sensiblement la composition $C^{21}H^{22}Az^8O^2$; c'est un corps *basique* à peine soluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool et les acides. Son caractère saillant, étant donnée son origine, est de ne plus fournir d'aldéhyde formique par les acides bouillants; indice d'une profonde transformation de la molécule primitive. Dissoute dans un grand excès d' AzO^3H au $\frac{1}{3}$ elle ne s'altère pas et possède une telle affinité pour l'azotate d'argent qu'elle le précipite dans ces conditions en donnant un sel double de couleur fauve, qu'on peut dissoudre dans l' AzO^3H au $\frac{1}{3}$ bouillant, sans changer sa teneur en argent; la combinaison se précipite par le refroidissement.

dissement. Cette affinité pour les sels d'argent est un caractère lointain, il est vrai, qui tend à la rapprocher des glyoxalines. Traité par HI fumant pendant des centaines d'heures à 100° , elle perd encore $\frac{1}{6}$ de son azote sous la forme de bases volatiles en même temps qu'il existe dans les tubes une forte pression due à des gaz carbonés combustibles, sans doute du méthane; ceci montre que cette base polymérique contient encore des carbones isolés.

Quoi qu'il en soit, j'ai observé que cette substance se transportait avec sa formule $C^{21}H^{22}Az^8O^2$ dans les diverses combinaisons où on la fait entrer.

Base. $C^{21}H^{22}Az^8O^2$.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100,.....	59,97	60,28
H » 	5,40	5,26
Az pour 100	{ précipitée par l'éther.. 26,01; 26,19 précipitée par AzH^3 ... 25,8	26,79

Chlorhydrate $C^{21}H^{22}Az^8O^2.3HCl$. — La base évaporée avec un excès d'HCl augmente de 26,8 pour 100 de poids, alors que la formule ci-dessus exige 26,2. La combustion et le dosage d'azote donnent le rapport $\frac{C \text{ pour } 100}{Az \text{ pour } 100} = \frac{45,68}{20,3}$, le même que $\frac{59,97}{26,2}$, c'est-à-dire que ce rapport est conservé. Ce chlorhydrate présente le même aspect que la base; il est très soluble dans l'eau, et donne une liqueur rouge brun très foncée. Trouvé Cl pour 100, 20,24 au lieu de 20,20.

Chloroplatinate $C^{21}H^{22}Az^8O^2.2HCl.PtCl^4$. — Précipité insoluble de couleur fauve ayant donné 24,2 et 23,02 pour 100 de Pt au lieu de 23,54 calculé.

Azotate double d'argent et de base.

$C^{21}H^{22}Az^8O^2.2AzO^3H.AzO^3Ag$.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100,.....	36,02	35,4
Az » 	21,71	21,56
Ag » 	14,00	15,1

Cette base noire précipite aussi par l'acide picrique, le bichlorure de mercure, l'iode, etc.

Ce que je tenais seulement à démontrer, c'est que cette matière, bien qu'amorphe, constitue une unité chimique se transportant d'une seule pièce dans les diverses combinaisons étudiées. Son origine s'exprime assez simplement, en admettant que cette substance prend de l'eau aux dissolvants pendant les purifications, ce qui doit être vrai, car le produit final est bien moins soluble dans l'alcool, après avoir été précipité une ou deux fois, que lorsqu'il est dissous pour la première fois par ce véhicule. On aurait



et



Cette équation exprime une perte de gaz carbonés plus forte que celle observée, mais, à côté de la substance noire, il se forme quelques produits moins condensés qu'on retrouve dans les eaux-mères éthéro-alcooliques ou dans la liqueur ammoniacale d'où la masse principale a été précipitée.

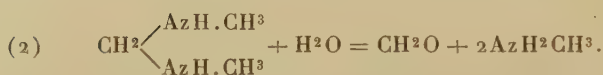
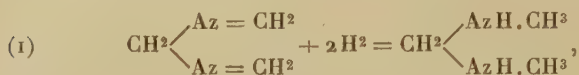
Bref, il est remarquable de voir l'hexaméthylène-amine, corps relativement pauvre en hydrogène, perdre ainsi des doses considérables de cet élément sous forme d'ammoniaque. Notons aussi que la présence de $\text{Az}(\text{CH}^3)^3$ paraît

y indiquer l'existence du groupement $\text{Az}-\overset{\diagup}{\text{C}}\equiv\overset{\diagdown}{\text{C}}=$ que nous

retrouverons par l'étude de l'hydrogénation, bien qu'ici cette conclusion ne soit pas très autorisée, en ce sens que la réaction a lieu entre plusieurs molécules.

VIII. — HYDROGÉNATION. FORMATION DE TRIMÉTHYLAMINE.
CONSTITUTION.

En 1894, MM. Trillat et Fayollat obtinrent de la monométhylamine par l'hydrogénation de l'hexaméthylène-amine, ce qu'ils traduisirent par les équations successives



Ils ne donnèrent comme indication du caractère de la base obtenue que la solubilité de son chlorhydrate dans l'alcool absolu. La première phase se produit au moyen du zinc, de l'acide chlorhydrique en grand excès et en chauffant vers la fin de l'expérience; la seconde, par l'action des alcalis, bien qu'il paraisse bizarre que la réaction puisse revêtir la forme (2), un corps tel que $\text{CH}_2(\text{AzHCH}^3)^2$ devant être relativement volatil, s'il existe. J'ai repris cette expérience : j'ai d'abord fait exactement une solution d'hexaméthylène-amine privée d'excès d'ammoniaque par l'ébullition, puis j'ai hydrogéné à *froid*, avec du zinc, et soit de l'acide acétique, soit de l'acide chlorhydrique ajouté peu à peu. Le résultat est le même. On obtient finalement de l'ammoniaque et de la triméthylamine; il se forme peut-être un peu d'amines moins méthylés, mais la triméthylamine domine au point que les bases déplacées par la soude caustique en contiennent $\frac{2}{3}$ de leur poids.

Elle a été obtenue rigoureusement pure en versant la solution chlorhydrique des bases gazeuses dans le réactif

bismuthique qui la sépare de l'ammoniaque. L'iodobismuthate a donné, à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour [(CH ³) ³ Az.HI] ³ (BiI ³) ²
Bi pour 100	24,39	23,98
I » 	65,67	65,72
Az » 	2,44	2,42

Comme les chiffres à trouver pour les iodobismuthates des deux autres méthylamines seraient très voisins, j'ai transformé l'amine en chloroplatinate ; celui-ci a cristallisé en gros octaèdres et cuboctaèdres orangés, alors que le chloroplatinate de monométhylamine cristallise en paillettes dorées hexagonales et celui de diméthylamine en longues aiguilles prismatiques orangées. Son analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour [(CH ³) ³ Az.HCl] ² PtCl ⁴ .
Pt pour 100 . . .	36,72 ; 36,98	36,93
Cl » . . .	39,50	40,34
Az » . . .	5,45	5,30

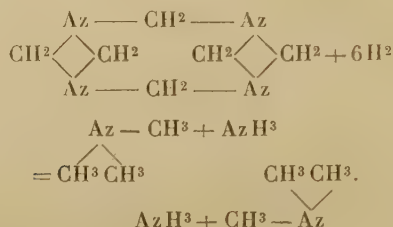
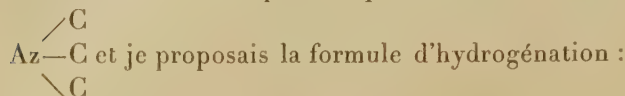
L'amine donne instantanément, avec de l'iodure de méthyle, l'iodure de tétraméthylammonium (trouvé pour 100, I = 63,07 ; calculé, 63,18) sans produit secondaire ; avec le réactif iodo-ioduré, le chlorhydrate donne un précipité vert cristallisé, fusible à 66°, caractéristique de la triméthylamine ; enfin cette même solution ne donne aucune trace de coloration ou de précipité avec le réactif de Nessler, ce qui exclut la présence de la monométhylamine, qui le précipite en jaune.

A l'époque où je signalais ces faits, il n'avait été exécuté que fort peu de recherches systématiques sur la constitution de l'hexaméthylène-amine. La formation de trimé-

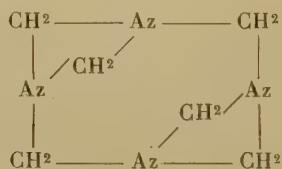
thylamine était un argument de premier ordre, rendant inadmissibles la formule de MM. Trillat et Fayollat,



J'en tirai cette conséquence, qu'elle renfermait le groupe



J'ai su très récemment, par un article paru dans le *Journal für praktische Chemie* ⁽¹⁾, que cette formule avait été donnée en 1881 par Vant' Hoff ⁽²⁾ sous la forme identique :



Ceci importe peu; j'ai surtout établi des points capitaux dans l'histoire de l'hexaméthylène-amine : la for-

⁽¹⁾ GEORG COHN, *Sur la constitution de l'hexam.-am.*, t. LVI, p. 345; 1897.

⁽²⁾ *Ansichten über organischen Chemie*, t. I, p. 121. Brunswick, 1881.

mation de triméthylamine par addition d'hydrogène; l'isolement des atomes de carbone un à un, prouvés par la synthèse au moyen des dérivés $\text{CH}^2\text{RR}'$ et par la destruction en CH^2O et AzH^3 ; le mécanisme des substitutions qui ont lieu par hydratation préalable, ce qui crée des fonctions alcalis secondaires qui n'existaient pas, car la base est tertiaire, fonctions alcalis secondaires susceptibles d'être nitrosées.

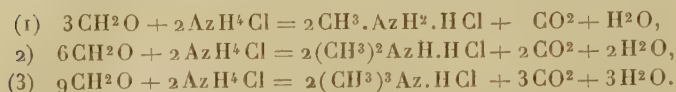
Il est facile de répéter l'hydrogénation à froid; cependant MM. Cambier et Brochet ⁽¹⁾ en ont considéré l'importance comme illusoire: « La réduction indiquée par M. Trillat nous paraît pour le moins superflue, et la soi-disant vérification de sa formule est illusoire », et plus loin, en conclusion: « Quant à vouloir, comme MM. Trillat et Delépine, déduire la formule de constitution de l'hexaméthylène-amine de l'étude des amines grasses qui prennent naissance à ses dépens, quand elle se trouve soumise à l'action des acides (et non pas des hydrogénants), nous répétons que c'est impossible, puisque le premier effet des acides est de décomposer l'hexaméthylène-amine en aldéhyde formique et ammoniacque, et que ce n'est qu'ultérieurement que se forment les amines gras, par une suite de réactions sur lesquelles nous reviendrons prochainement. »

Cette suite de réactions en question est celle de l'aldéhyde formique à *chaud* sur les sels ammoniacaux dont Plöchl avait donné les équations sans en tirer tout le parti que MM. Brochet et Cambier en ont tiré pour faire de cette réaction un procédé extrêmement commode de préparation des méthylamines ⁽²⁾. Elle consiste dans une oxydation-réduction interne de l'aldéhyde formique dont j'ai depuis montré le mécanisme chimique et thermique

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 213.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 533.

(voir action de H^2O sur CH^2O), et qui peut s'exprimer par les équations suivantes :

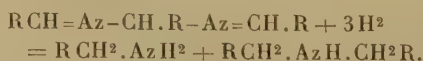


Si le mécanisme hydrogénant est remplacé par l'une quelconque de ces équations, on pourra le confirmer facilement en faisant barboter l'excès d'hydrogène qui se dégage dans de l'eau de baryte. Dans une Communication faite à la Société chimique avant la publication des lignes citées ci-dessus, je confirmai de nouveau l'addition pure et simple de l'hydrogène; l'excès d'H dirigé pendant plusieurs jours dans une solution de baryte ne donna qu'un précipité insignifiant (dû sans doute au carbonate de zinc de la grenaille), des centaines de fois plus faible que celui qui serait résulté de la dose de triméthylamine formée d'après l'équation (3).

L'hydrogénation de l'hexaméthylène-amine avec production de triméthylamine est un fait formel.

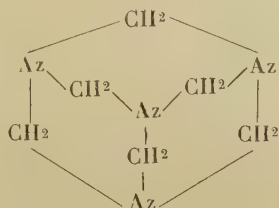
Ceci n'empêche nullement les réactions ci-dessus d'être réelles, mais elles ont lieu *à chaud* et dans des conditions essentiellement différentes qui n'ont plus de rapports avec l'hexaméthylène-amine, mais avec ses produits d'hydratation.

Cette facile formation de triméthylamine conduit à la même conclusion que l'action de la chaleur; tout rapprochement entre l'hexaméthylène-amine et les hydramides aromatiques doit être écarté. Ces derniers, en effet, par l'hydrogénation, fournissent un amine primaire et un amine secondaire, sans amine tertiaire :

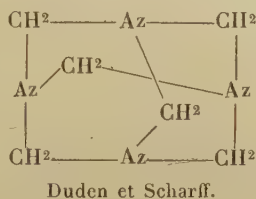
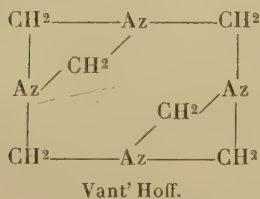


Je crois peu utile de m'étendre trop longuement sur la

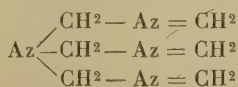
constitution de l'hexaméthylène-amine; depuis les recherches de MM. Trillat et Fayollat, Cambier et Brochet, et les miennes, MM. Duden et Scharff ⁽¹⁾ ont publié un long Mémoire et ont conclu à la formule :



Dans sa Note plus récente du *Journal für praktische Chemie*, G. Cohn fait remarquer qu'en donnant à cette dernière formule et à celle de Van t'Hoff les dispositions suivantes, elles se rapprochent beaucoup :



Quant à celle de Lösekann ⁽²⁾ :



qui a été défendue par MM. Cambier et Brochet comme supérieure à celle de Vant' Hoff, ces auteurs ont tenu surtout à lui faire exprimer la monobasicité, la combinaison avec un seul éther halogéné, et la possibilité de produits d'additions. Aucun de ces trois faits n'a besoin

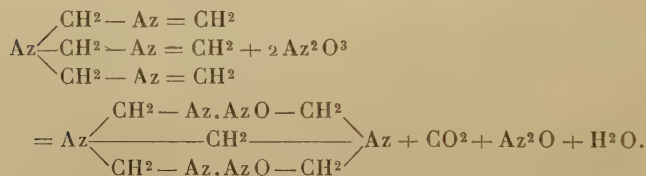
⁽¹⁾ *Liebig's Annalen*, t. CCLXXXVIII, p. 241.

⁽²⁾ *Berichte*, t. XXIV, p. 196. Ref.

de formule spéciale pour son expression : d'abord la monobasicité n'est pas démontrée; au contraire, on connaît un dinitrate, un sulfate, un phosphate à plusieurs équivalents d'acide et c'est une chose connue que l'action sur les réactifs colorés n'est que relative; nombre de corps symétriques donnent des produits d'addition successifs de stabilités très différentes; enfin les doubles liaisons pour exprimer les additions de I^2 , I^4 , Br^2 , Br^4 , etc. ne sont pas nécessaires, car les corps azotés ont vis-à-vis des éléments halogènes des capacités de saturation supplémentaires extrêmement exagérées; exemples

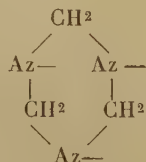


D'ailleurs, ces auteurs, dès la première transformation, assez difficile à saisir, qu'ils impriment à leur formule, s'empressent de retourner à une formule cyclique; c'est le cas du passage de l'hexaméthylène-amine au dérivé dinitrosé :



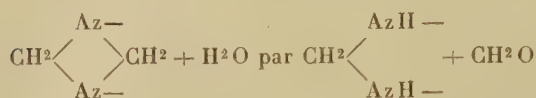
Comme ce dérivé nitrosé fixe I^2 , il serait logique de lui réserver une double liaison.

La formule de Duden et Scharf exprime surtout que par des réactions avancées on arrive au noyau hexagonal



On y arrive en procédant par hydratations successives,

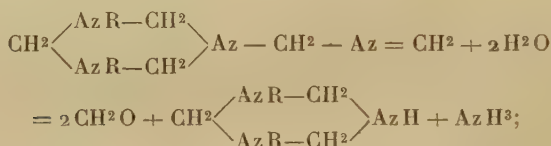
Ils procèdent de la première formule en remplaçant



et substituant à H de AzH divers radicaux. C'est surtout le passage au noyau hexagonal qui se simplifie; en effet, pour passer de (A) à (B), il faut détruire toute la por-

tion $\begin{array}{c} -\text{CH}^2 \\ | \\ \text{AzH} \\ | \\ -\text{CH}^2 \end{array}$ déjà formée, tandis que la nouvelle formule

exige simplement la continuation de l'hydratation en respectant les transformations déjà effectuées :

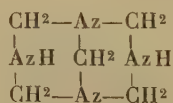


à son tour l'H de AzH peut être remplacé et ce sans destruction d'aucun des groupements déjà constitués.

Si l'on admet que les premières substitutions frappent

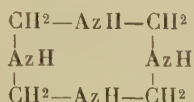
de préférence le groupement $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{Az—} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Az—} \end{array} \text{CH}_2$, on voit que

celles-ci marcheront par paire, ce qui est conforme à tous les faits actuellement connus. Ensuite, par une transformation plus profonde, on aura la formule hexagonale susceptible d'être trisubstituée, tandis que la formule



laisse prévoir l'existence de deux nouvelles substitutions

par perte de CH^2 et pourra donner le groupement octogonal



Or, le travail de Duden et Scharff a été entrepris pour démontrer la non-existence de ce groupement que j'avais primitivement adopté; comme, d'après eux, on est toujours conduit à la formule à 6 chaînons, la nouvelle formule que j'indique pourrait suffire à expliquer les faits connus, d'une façon très simple n'exigeant ni transposition compliquée comme celle défendue par MM. Brochet et Cambier, ni la destruction de substitutions déjà effectuées comme celle de Duden et Scharff, ni enfin la possibilité de dérivés tétrasubstitués comme je l'avais autrefois avancé d'après le poids moléculaire du trinitroso dérivé $(\text{CH}^2.\text{Az}.\text{AzO})^3$ pris en solution acétique.

CHAPITRE II.

ALDÉHYDE FORMIQUE.

L'aldéhyde formique $\text{H} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ est le plus simple de

tous les aldéhydes. Son étude chimique proprement dite présentait encore quelques points bizarres à élucider, bien que l'étude de ses réactions vis-à-vis d'une foule de composés organiques eût déjà pris un grand développement, grâce à sa facilité extraordinaire à entrer en jeu dans les combinaisons chimiques. Il m'a semblé que l'étude thermochimique de l'aldéhyde formique laquelle n'avait pas encore été effleurée pourrait offrir beaucoup d'intérêt, tant parce qu'il s'agissait du premier terme des aldéhydes que parce que son étude était la conséquence nécessaire

de celle de son dérivé ammoniacal et aussi que les théories actuelles relatives à l'assimilation du carbone tendent à faire de ce corps le pivot de synthèse des hydrates de carbone dans le végétal.

J'étudierai cet intéressant aldéhyde aux points de vue suivants :

- 1° Propriétés, d'après les travaux chimiques antérieurs;
- 2° Chaleur de formation à l'état gazeux;
- 3° Chaleur de formation à l'état dissous; action sur l'ammoniaque;
- 4° Action de la potasse sur les solutions;
- 5° Polymères;
- 6° Nature des solutions;
- 7° Action de l'eau à haute température; application au rôle de l'aldéhyde formique chez les plantes vertes;
- 8° Action sur les sels ammoniacaux; cas particulier du sulfhydrate d'ammoniaque.

I. — PROPRIÉTÉS.

Je ne présenterai ici qu'un résumé extrêmement bref en faisant abstraction de toute réaction chimique, me bornant aux propriétés dites *physiques*.

L'aldéhyde formique *réel*, si l'on peut s'exprimer ainsi pour désigner l'homologue inférieur véritable de l'aldéhyde éthylique bouillant à $+21^{\circ}$, a été préparé il y a peu d'années par Kékulé (¹), en condensant dans un mélange réfrigérant d'acide carbonique solide et d'éther, les vapeurs formées par la volatilisation du trioxyméthylène, substance polymère de l'aldéhyde. On obtient ainsi un liquide incolore, d'odeur insupportable, piquant les yeux, irritant les voies respiratoires, de densité $0,8153$ à -20° et bouillant vers cette température. Les vapeurs dégagées

(¹) *Berichte*, t. XXV, p. 2435.

ne tardent pas à se condenser dans les parties plus chaudes sous forme d'un produit solide polymérique. Déjà à -20° , ce liquide se transforme lentement en polymère solide; au-dessus, la transformation est rapide; elle se produit avec un dégagement de chaleur et un crépitement que l'auteur compare à la polymérisation de l'acide isocyanique liquide en cyamélide.

Ce liquide est donc pratiquement indistillable; aussi ai-je dû renoncer à déterminer ses constantes thermiques. J'ai constaté qu'on pouvait le mêler au benzène, au chloroforme préalablement refroidis et obtenir ainsi de véritables mélanges avec ces solvants; si on les laisse revenir à une température plus élevée, ils bouillent comme une solution sursaturée d'un gaz en même temps qu'ils se troublent par suite de la polymérisation de l'aldéhyde en trioxyméthylène; le gaz dégagé se polymérise lui-même à quelque distance de la solution. Si l'on ajoute un alcool ou de l'eau, on obtient des solutions définitives, mais on ne peut plus en régénérer le gaz; ce point sera élucidé.

Le trioxyméthylène qui sert à la préparation du gaz est, par contre, anciennement connu; ce polymère prend généralement naissance dans les multiples circonstances où doit se former l'aldéhyde méthylique. Il suffit de rappeler que ce corps fut découvert par Boutlerow dans l'action de l'oxalate d'argent sur l'iodure de méthylène. Ce savant lui attribua d'abord la formule $(\text{CH}^2\text{O})^2$ et le nom de *dioxyméthylène*. Hofmann ⁽¹⁾ lui donna le nom de *trioxyméthylène* dans le but de le comparer au trithiotriméthylène $(\text{CH}^2\text{S})^3$ lequel, gazeux ou combiné, se comporte réellement comme un trimère de l'aldéhyde sulfuré CH^2S ; mais c'est tout, car le trioxyméthylène volatilisé a une densité de vapeur correspondant à la

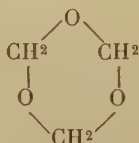
(¹) *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 353; t. XIV, p. 218; 1869 et 1870.

valeur simple $\text{CH}^2\text{O} = 30$; son insolubilité dans tous les dissolvants n'a pas permis d'en prendre autrement le poids moléculaire.

On donne aussi couramment le nom de *trioxyméthylène* au produit obtenu par l'addition de SO^1H^2 aux solutions concentrées de CH^2O ; il se dépose une poudre blanche insoluble qu'on peut recueillir et laver.

Le nom de *trioxyméthylène* devrait plutôt être réservé au corps cristallisé, fusible à 61° que Pratesi ⁽¹⁾ a désigné sous le nom d' *α -trioxyméthylène* et qui, gazeux, possède le poids moléculaire $(\text{CH}^2\text{O})^3$.

Je conserverai ici le nom de *trioxyméthylène*, conformément à l'usage, pour désigner le produit de polymérisation soit du gaz, soit du liquide, soit enfin de déshydratation des solutions concentrées par l'acide sulfurique, bien que ce corps soit vraisemblablement un produit de plus haute condensation que celle exprimée par la formule $(\text{CH}^2\text{O})^3$. D'ailleurs, l'existence de deux trimères de l'aldéhyde formique



ne se prévoit pas par la Stéréochimie et celle du polymère de Pratesi force à admettre pour le trioxyméthylène ordinaire une condensation inconnue $(\text{CH}^2\text{O})^n$.

L'aldéhyde formique se dissout facilement dans l'eau; ce dissolvant peut en prendre jusqu'à 40 pour 100, d'après les auteurs; au delà, on dit qu'il se dépose du trioxyméthylène; la nature du dépôt formé sera l'objet de l'article PARAFORMALDÉHYDE.

Les solutions ont fait l'objet de travaux intéressants de

(¹) *Gazz. chim. ital.*, t. XIV, p. 139.

MM. B. Tollens et F. Mayer ⁽¹⁾ et de MM. Grossmann et W. Escheweiler ⁽²⁾. Ces auteurs ont signalé les particularités extrêmement curieuses que l'on observe dans la détermination du poids moléculaire de CH_2O dissous. La cryoscopie d'une solution aqueuse diluée, de 1 à 4 pour 100, donne le chiffre normal ou sensiblement normal $M = 30$, si la solution diluée observée a été faite depuis un temps suffisant; cette valeur ne change pas avec le temps. Mais si l'on prend une solution concentrée d'aldéhyde et qu'on la dilue pour arriver au même titre que précédemment, puis qu'on observe le plus rapidement possible l'abaissement du point de congélation, on trouve pour le poids moléculaire de l'aldéhyde dissous un chiffre presque double, lequel diminue ensuite peu à peu. Il se passe évidemment là un phénomène singulier et pour l'expliquer MM. B. Tollens et F. Mayer supposèrent qu'il existait :

- 1° Dans les solutions diluées, du formaldéhyde simple;
- 2° Dans les solutions concentrées, un polymère soluble ou *paraformaldéhyde*;
- 3° Enfin un polymère solide insoluble, l'oxyméthylène ou *métaformaldéhyde*;

Soit trois modifications de l'aldéhyde formique.

MM. Grossmann et Escheweiler n'admettent pas l'existence de l'oxyméthylène insoluble, car ce corps, d'après eux, se dissout peu à peu dans l'eau froide; toutefois ils relatent une expérience où l'oxyméthylène, sublimé et conservé un jour au-dessus de l'acide sulfurique, ne s'était pas encore dissous au bout de quatre mois. Il est probable, d'après ce que nous verrons; que leur oxyméthylène dont ils n'indiquent pas la préparation, était un mélange de paraformaldéhyde et de trioxyméthylène.

(¹) *Berichte*, t. XXI, p. 1566, 2026 et 3503; 1888.

(²) *Liebig's Annalen*, t. CCLVIII, p. 95; 1890.

MM. Tollens et Mayer avaient appelé paraformaldéhyde le corps que l'on obtient lorsqu'on évapore au bain-marie une solution d'aldéhyde formique, ou lorsqu'on la concentre sur l'acide sulfurique. « Le liquide, disent-ils, s'épaissit peu à peu, et des flocons mous s'en séparent qui deviennent durs et opaques; finalement, on a l'oxyméthylène sec. » La caractéristique de ce corps est sa solubilité dans l'eau, et c'est en partant de l'hypothèse que ce polymère existe dissous dans les solutions concentrées, qu'ils furent conduits aux expériences cryoscopiques citées plus haut. C'est parce que ce corps ne se résout que graduellement en molécules simples par la dilution qu'on observe les particularités signalées.

Ces auteurs n'analysèrent pas ce *paraformaldéhyde*. Lösekann ⁽¹⁾ est le premier auteur qui ait indiqué que le produit spontané de polymérisation des solutions concentrées ou de concentration plus grande de ces mêmes solutions *n'est pas anhydre*. Il trouva la composition $(\text{CH}_2\text{O})^6\text{H}_2\text{O}$ et proposa la formule de structure suivante (hexaoxyméthylène) :



L'ensemble de ces recherches montre que la question de la nature de l'aldéhyde dissous ou polymérisé n'est pas tout à fait résolue, et c'est pourquoi j'ai cru utile de l'approfondir par les méthodes calorimétriques, susceptibles au moins de renseigner sur les variations thermiques qui accompagnent les transformations de l'aldéhyde formique.

Les propriétés de l'aldéhyde, soit liquide, soit gazeux, rendent impossible la détermination de sa chaleur de formation sous ces deux états par les méthodes ordinaires, c'est-à-dire par simple combustion, puisque ces corps se

(¹) *Berichte*, t. XXIV, p. 196. Ref.

polymérisent rapidement à la température ordinaire. Le gaz n'existe, stable, que vers 170° et le liquide ne se conserve qu'au-dessous de -20° . Il a donc fallu recourir à des méthodes détournées; je me suis efforcé d'atteindre le but en ce qui concerne le gaz.

II. — CHALEUR DE FORMATION DE CH^2O GAZEUX.

Cette détermination se ramène à celle de la chaleur de dissolution du gaz, celle de la chaleur de formation de l'aldéhyde dissous étant déterminée comme il sera expliqué plus loin.

J'ai tout d'abord observé que le chlorure de méthyle refroidi par un courant d'air condense parfaitement l'aldéhyde à l'état liquide; il est bien difficile d'éviter quelques flocons de polymère solide, mais cela ne nuit en rien. En cessant de refroidir le chlorure de méthyle qui bout à -23° , le liquide se maintient inaltéré pendant plusieurs heures, ce qui suffit largement pour les expériences; on adapte alors au-dessus de l'éprouvette qui le contient un bouchon muni de deux tubes de verre dont l'un, plongeant dans le liquide, est relié à un générateur d'hydrogène sec; l'autre, assez long pour permettre le réchauffement des gaz, conduit l'hydrogène chargé de vapeurs d'aldéhyde formique dans l'eau d'un calorimètre. De cette façon, les vapeurs se polymérisent à peine sur leur parcours, beaucoup moins que lorsque le gaz chaud rencontre une paroi froide. A 2° au-dessous de son point d'ébullition, l'aldéhyde possède évidemment une assez grande tension de vapeur pour que l'hydrogène en soit saturé; la dissolution dans l'eau est d'ailleurs parfaite. L'expérience dure au plus dix minutes et suivant la rapidité du courant on peut réaliser une élévation de 1° à 2° . L'aldéhyde dissous est ensuite dosé au moyen de l'ammoniaque; on obtient ainsi des résultats très concordants

comme le montrent les chiffres suivants, où la dose de CH^2O varie plus que du simple au double :

	Gaz dissous.	Chaleur dégagée.	Par gramme.	Moyenne.
	gr	cal	cal	
I.....	0,9855	485,75	492,9	} 500,7 cal
II.....	0,7620	382, 4	501,8	
III.....	1,8240	927, 8	508,6	

d'où



Ce chiffre dépasse de $5^{\text{Cal}},4$ celui de l'aldéhyde éthyl-lique; il surpasse celui de nombre de gaz tels que AzH^3 , H^2S , Cl^2 , CO^2 , ..., et se rapproche de celui des hydrides énergiques. Il en résulte pour la chaleur de formation par les éléments de l'aldéhyde gazeux $25^{\text{Cal}},4$, celle de l'aldéhyde dissous étant $40^{\text{Cal}},4$.

La valeur homologue déduite de la chaleur de formation de l'aldéhyde ordinaire gazeux serait

$$51^{\text{Cal}},1 - 5^{\text{Cal}},7 = 45^{\text{Cal}},4.$$

Le premier terme de la série présente donc une anomalie analogue à celle qui existe entre les acides acétique et formique et plus marquée encore, offrant ainsi une réserve d'énergie qui se manifeste dans les combinaisons ultérieures et les polymérisations, ainsi que M. Berthelot l'a montré. En particulier, considéré comme hydrate de carbone $\text{C} + \text{H}^2\text{O}$, cet aldéhyde offrirait sur le carbone seul un excès d'énergie de

$$69^{\text{Cal}} - 25^{\text{Cal}},4 = 43^{\text{Cal}},6.$$

Quoi qu'il en soit, la grandeur de la chaleur de dissolution implique l'idée d'une combinaison de l'aldéhyde avec l'eau; effectivement, ce gaz, liquéfiable seulement à -20° , ne quitte plus sa solution par simple échauffement

et la distillation des solutions offre des particularités sur lesquelles je reviendrai.

III. — CHALEUR DE FORMATION A L'ÉTAT DISSOUS.

Pour mesurer cette quantité, je suis parti de la réaction qui transforme l'aldéhyde formique en hexaméthylène-amine :



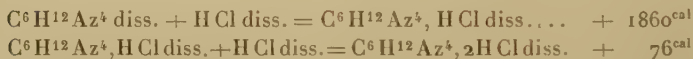
Comme j'ai déterminé la chaleur de formation de l'hexaméthylène-amine d'après sa chaleur de combustion, il n'y a qu'à mesurer la chaleur dégagée dans la réaction de l'ammoniaque sur l'aldéhyde formique. Mais ici se présente une difficulté, car cette réaction est lente, progressive et, comme telle, peu propice à une mesure totale.

Pour tourner cette difficulté, j'ai arrêté la réaction au bout d'un temps favorable, par l'addition d'un excès d'acide chlorhydrique de même concentration que l'ammoniaque, c'est-à-dire capable de saturer à la fois l'ammoniaque qui n'a pas encore réagi et l'hexaméthylène-amine formée. En opérant au bout de quelques minutes, il suffit que la dose d'acide soit égale à la moitié du volume d'ammoniaque susceptible d'entrer dans une réaction totale avec l'aldéhyde formique.

Je suppose que, dans la première période, la quantité de chaleur A mesurée est proportionnelle à la dose d'ammoniaque combinée à l'aldéhyde et que, dans la seconde, la quantité B observée après l'addition de l'acide est la somme des effets dus à l'action de l'acide sur l'ammoniaque encore libre et sur l'hexaméthylène-amine formée. L'aldéhyde formique non combiné n'intervient pas; je me suis assuré, en effet, qu'il n'agit pas, au moins d'une façon instantanée, sur l'hexaméthylène-amine, l'acide chlorhydrique et le chlorhydrate d'ammoniaque.

La quantité de chaleur B permet de déterminer la dose

d'ammoniaque encore libre. Pour cela, partons d'une molécule d'ammoniaque et supposons qu'au moment de l'addition d'une demi-molécule d'HCl il y ait x (en fraction de molécule) d'ammoniaque libre, c'est-à-dire $1 - x$ d'ammoniaque ayant réagi pour donner $\frac{1-x}{4}$ molécule d'hexaméthylène-amine. L'acide s'unit à la fois à l'ammoniaque non transformée et à l'hexaméthylène-amine; il y a ainsi $x + \frac{1-x}{4} = \frac{1+3x}{4}$ d'acide employé; le reste, soit $\frac{1}{2} - \frac{1+3x}{4} = \frac{1-3x}{4}$ réagit sur autant de sel mono-acide $C^6H^{12}Az^4$, HCl en donnant un dégagement de chaleur, d'ailleurs très petit, et dont on tient compte en le supposant proportionnel à sa quantité. J'ai d'ailleurs eu le soin de mesurer exprès, dans des conditions de dilution et de température voisines de celles de l'expérience, les chaleurs dégagées dans l'action de l'acide sur l'hexaméthylène-amine. J'ai trouvé des nombres plus faibles qu'à la dilution totale de 4^{lit}, ainsi que je l'ai indiqué plus haut; soit:



On sait d'ailleurs que



et que cette quantité ne varie pas avec la température, ni avec la dilution, ce qui m'a dispensé d'expériences spéciales.

Puisqu'il y a en solution $xAzH^3$ combiné à $xHCl$, $\frac{1-x}{4} C^6H^{12}Az^4$ combiné à $\frac{1-x}{4} HCl$, et enfin $\frac{1-3x}{4} HCl$ qui réagissent sur autant de sel neutre, on peut écrire

$$B = x \times 12450 + \frac{1-x}{4} 1860 + \frac{1-3x}{4} 76$$

d'où

$$x = \frac{B - 484}{11928};$$

et, par suite, la quantité de chaleur Q dégagée par une molécule AzH^3 , soit $\frac{A}{1-x}$, se trouve connue.

Voici les résultats obtenus en ajoutant 1 molécule AzH^3 ($= 2^{lit}$) à des quantités variables de CH^2O ($1^{mol} = 1^{lit}$)

	Mol. CH ² O.	Durée de la réaction.	A.	B.	x .	Q.
		min	cal	cal		Cal
I.....	3,0	8	15948	900	0,0349	16,51
II.....	1,5	11	13003	3121	0,2210	16,69
III.....	1,5	12	13234	2867	0,1998	16,53
IV.....	2,0	10	15349	1495	0,0847	16,76

Soit, en moyenne, $Q = 16^{Cal}, 6$ par molécule.

Une cinquième expérience a été faite avec molécules égales d'aldéhyde et d'ammoniaque, c'est-à-dire avec un excès d'ammoniaque, ce qui a nécessité l'emploi de plus d' HCl pour arrêter la réaction; l'expérience fut faite avec 300^{cc} d' AzH^3 ($1^{mol} = 2^{lit}$) et 150^{cc} de CH^2O ($1^{mol} = 1^{lit}$); au bout de douze minutes, on eut un dégagement de $1330^{cal}, 9$; à ce moment l'addition de 200^{cc} d' HCl ($1^{mol} = 2^{lit}$) provoqua un nouveau dégagement de $908^{cal}, 5$. Observons tout de suite que les 150^{cc} d'aldéhyde normal exigent seulement 200^{cc} d' $AzH^3 \frac{1}{2}$ normale; le premier effet de l'acide a donc été de saturer d'abord les 100^{cc} d'ammoniaque excédente, ce qui a dégagé $\frac{12450}{20} = 622^{cal}, 5$. En soustrayant cette quantité de $908^{cal}, 5$, il nous reste 286^{cal} comme correspondant à B et nous retombons dans les cas précédents II et III avec les nombres suivants rapportés à une molécule d' AzH^3 :

	A.	B.	x.	Q.
V.....	13309 ^{cal}	2860 ^{cal}	0,1991	16 ^{cal} ,6;

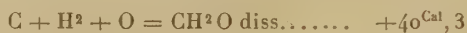
c'est-à-dire qu'on retrouve exactement la moyenne des quatre autres expériences.

J'insiste sur ce point que les calculs, faits dans l'hypothèse d'une réaction unique entre les corps réagissants, conduisent à des résultats très concordants malgré l'inégal degré de la réaction au moment de son arrêt et malgré l'emploi de doses variables de 2 à 6AzH³ pour 6CH²O.

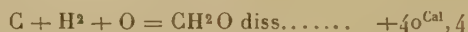
On a donc



En prenant $\text{C}^0 + \text{H}^{12} + \text{Az}^4 = \text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4\text{ diss.} - 21^{\text{Cal}},9$ et donnant à l'ammoniaque et à l'eau leurs chaleurs de formation connues 21^{Cal} et 69^{Cal} , on trouve



En prenant pour l'hexaméthylène-amine sa chaleur de formation $-21^{\text{Cal}},3$, tirée de la combustion du dinitrate, on trouve



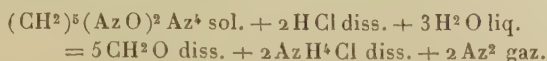
valeur que j'adopterai.

On verra plus loin comment l'étude du paraformaldéhyde vient sensiblement confirmer ce chiffre, dont l'exactitude, liée aux chaleurs de combustion de l'hexaméthylène-amine et de son dinitrate, ne saurait être absolue.

J'avais espéré pouvoir déduire la chaleur de formation de CH²O dissous, de la chaleur dégagée dans l'action de l'acide chlorhydrique au tiers sur la dinitrosopentaméthylènetétramine de Griess.

Cette réaction s'effectue assez facilement dans le calorimètre, mais elle ne donne pas de valeurs très constantes.

J'ai trouvé pour la réaction



des dégagements de chaleur qui ont oscillé entre 116^{Cal} et 120^{Cal} , moyenne 118^{Cal} , alors que le calcul, fait en tenant compte de la dilution de l'acide (HCl 10 p. 100), exigerait 118^{Cal} , 8, nombre très rapproché des valeurs expérimentales. Mais je considère plutôt ce résultat comme une vérification que comme une expérience fondamentale.

Vitesse de formation de l'hexaméthylène-amine. — Si l'on considère le Tableau donné plus haut au point de vue de la dose d'ammoniaque libre, on voit que sur 1 molécule mise en présence de doses variables d'aldéhyde, la quantité transformée dans le même temps croît avec la quantité d'aldéhyde. Toutefois, je ne retiendrai que les expériences faites avec les quantités moléculaires équivalentes, soit 1AzH^3 pour $1,5\text{CH}^2\text{O}$.

Comme on mesure à chaque minute l'élévation de température, il est très facile de se rendre compte de la marche de la réaction; les deux expériences II et III ont donné pour chaque minute des résultats presque identiques.

Je rapporte ici les nombres relatifs à l'expérience III; à côté, j'ai mis les chiffres calculés d'après l'hypothèse d'une réaction simple entre les deux produits et en supposant, comme on l'admet généralement, l'action proportionnelle aux masses non transformées :

Temps en minutes.	Quantité transformée pour 100.		Temps en minutes.	Quantité transformée pour 100.	
	Trouvé.	Calculé.		Trouvé.	Calculé.
1.....	35,8	25,0	7.....	69,5	70,0
2.....	43,8	40,0	8.....	72,55	72,7
3.....	51,1	50,0	9.....	75,0	75,0
4.....	56,6	57,1	10.....	77,0	76,9
5.....	61,75	62,5	11.....	78,8	78,6
6.....	66,5	66,7	12.....	80,0	80,0

Dès la troisième minute, les écarts entre le calcul et l'expérience n'atteignent plus que $\frac{1}{100}$ et vers la fin à peine $\frac{1}{500}$. Quant au calcul, il est basé sur l'équation

$$(1) \quad dx = K(1 - x)^2 dt,$$

où dx est la dose qui se transforme pendant l'intervalle dt , au moment où il y a déjà x de matière combinée; la masse initiale de chaque corps étant 1, il reste $1 - x$ de chaque substance active.

De cette équation on tire, après intégration et détermination des constantes :

$$(2) \quad \frac{x}{1 - x} = Kt;$$

$$(3) \quad x = \frac{Kt}{1 + Kt} = \frac{t}{\frac{1}{K} + t}.$$

Connaissant à une minute quelconque la dose x formée, on a K ; en portant sa valeur dans (3), on a x à chaque instant t . Ainsi, la minute 9 donne

$$K = \frac{0,75}{(1 - 0,75)9} = \frac{1}{3},$$

d'où

$$x = \frac{t}{3 + t}.$$

C'est d'après cette formule qu'a été calculée la seconde colonne. Le désaccord aux premières minutes provient d'une cause inconnue; peut-être la réaction n'est-elle pas celle indiquée. Mais l'enseignement qui découle de la formule $x = \frac{t}{3 + t}$ est surtout que, théoriquement, la réaction serait interminable; c'est la justification de la méthode que j'ai suivie: la terminer par une action instantanée en formant des sels; c'est aussi la justification de la nécessité d'attendre au moins vingt-quatre heures quand

on titre l'aldéhyde par l'ammoniaque. En supposant que le calcul ci-dessus soit applicable aux minutes suivantes, on trouve qu'au bout de

^h	il y a.....	pour 100	de CH ² O combinés.	
1		95,2		
2 ^h 27'	»	98,0	»	»
5	»	99,0	»	»
10	»	99,5	»	»
24	»	99,8	»	»

Au bout de vingt-quatre heures, on peut en réalité considérer la réaction comme terminée, du moins dans les conditions de dilution données, car il est probable que cette réaction est plus rapide quand on met un excès d'ammoniaque, bien que l'expérience montre que c'est l'excès d'aldéhyde formique qui influe le plus.

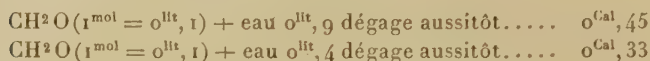
Malheureusement, si l'on fait le calcul avec le cas des proportions non équivalentes, K (dans l'équation appropriée) n'est plus une constante. Il semble donc que la régularité observée dans le cas des proportions équivalentes soit fortuite; j'ai cru néanmoins devoir la signaler.

IV. — ACTION DE LA POTASSE.

De la dilution des solutions concentrées. — Il était intéressant de vérifier si des particularités thermochimiques étaient corrélatives des particularités cryoscopiques observées lors de la dilution des solutions concentrées et à quelle variation d'énergie correspond la transformation en molécules simples des polymères qui s'y trouvent. Là encore, l'aldéhyde formique réservait des surprises.

La dilution des solutions concentrées d'aldéhyde formique présente ce phénomène singulier : dégagement instantané de chaleur, suivi d'un refroidissement lent; la chute de température atteint à l'origine 10, 20 et 30 fois la valeur d'un refroidissement normal et s'atténue graduel-

lement, tout en étant fort longtemps plus grande. On ne peut ici mesurer que la première phase; du moins, on peut lire le point maximum atteint par le thermomètre, mais il est probable que déjà les causes du refroidissement ont pu agir en sens inverse. Quant à la seconde phase, la lenteur de la transformation tendant à l'équilibre ne permet pas de la suivre au calorimètre. Voici deux mesures se rapportant à la première phase :



Une solution concentrée que l'on dilue perd donc instantanément de l'énergie et d'autant plus que la dilution est plus forte; elle en récupère ensuite, mais on ne peut pas directement évaluer le rapport de ces deux actions opposées. L'action de la potasse permet de résoudre le problème.

Action de la potasse. — Cette action, à partir des corps dissous, ne donne pas de combinaison définie, mais elle est très intéressante, car elle permet d'établir que des solutions d'aldéhyde formique dont la teneur varie entre 1,5 et 30 pour 100 possèdent une chaleur de formation très voisine, si elles sont faites depuis un temps suffisant. Les équilibres déterminés par la potasse agissant sur l'aldéhyde formique concentré ou dilué sont instantanés et ne sont pas suivis de phénomènes thermiques appréciables.

Voici un Tableau des résultats obtenus avec des solutions diluées de 1,5 à 6 pour 100 faites depuis plusieurs jours :

	$\text{CH}_2\text{O}(\text{I}^{\text{mol}} = 0,5) + \text{KOH} (\text{I}^{\text{mol}} = 0,5)$	lit	dégage (1).	Cal
1.				3,10
2.	$\text{CH}_2\text{O}(\text{I} = 1) + \text{KOH} (\text{I} = 1)$		»	2,54

(1) A partir de la concentration $\text{KOH} + 15\text{H}_2\text{O}$, la chaleur de dilution de la potasse est presque nulle. Il n'y a donc pas à tenir compte ici de la plus ou moins grande concentration de l'alcali.

3.	$2 \text{CH}^2\text{O} (\overset{\text{mol}}{1} = \overset{\text{lit}}{1}) + \text{KOH} (\overset{\text{mol}}{1} = \overset{\text{lit}}{1})$	» ..	$3,85^{\text{Cal}}$
4.	$\text{CH}^2\text{O} (\overset{\text{mol}}{1} = \overset{\text{lit}}{2}) + \text{KOH} (\overset{\text{mol}}{1} = \overset{\text{lit}}{2})$	» ..	$1,97^{\text{Cal}}$
5.	$(\text{CH}^2\text{O} + \text{KOH}) (\overset{\text{mol}}{1} = \overset{\text{lit}}{4}) + \text{KOH} (\overset{\text{mol}}{1} = \overset{\text{lit}}{2})$	» ..	$0,45^{\text{Cal}}$
6.	$(\text{CH}^2\text{O} + 2 \text{KOH}) (\overset{\text{mol}}{1} = \overset{\text{lit}}{6}) + \text{CH}^2\text{O} (\overset{\text{mol}}{1} = \overset{\text{lit}}{2})$	» ..	$1,55^{\text{Cal}}$

$$4 + 5 + 6, \text{ total} = 3,97 = 2 \times 1,98$$

Total.

4'.	$\text{CH}^2\text{O} (\overset{\text{mol}}{1} = \overset{\text{lit}}{2}) + \text{KOH} (\overset{\text{mol}}{1} = \overset{\text{lit}}{2})$	$1,94^{\text{Cal}}$	} = $3^{\text{Cal}},97$ soit $2 \times 1,98$
5'.	$(\text{CH}^2\text{O} + \text{KOH}) (\text{total} = 4) + \text{CH}^2\text{O} (\overset{\text{mol}}{1} = \overset{\text{lit}}{2})$	$0,74^{\text{Cal}}$	
6'.	$(2 \text{CH}^2\text{O} + \text{KOH}) (\text{total} = 6) + \text{KOH} (\overset{\text{mol}}{1} = \overset{\text{lit}}{2})$	$1,29^{\text{Cal}}$	

Ces résultats, conformes à ceux que M. Berthelot a trouvés pour l'aldéhyde ordinaire, montrent que la chaleur dégagée diminue au fur et à mesure de la dilution et qu'un excès ou d'aldéhyde ou de potasse l'augmente, l'aldéhyde agissant ici plus énergiquement que la potasse. Quant à la valeur absolue des chiffres, elle est faible, la moitié de celle obtenue avec l'aldéhyde éthylique.

La dilution de ces solutions absorbe de la chaleur et d'autant plus que la concentration primitive est plus grande. Ainsi :

La solution 1 portée à 12 ^{lit} absorbe.	$2^{\text{Cal}},08$
» 2 » » »	$1^{\text{Cal}},49$

On en déduit pour chaleur de réaction à la dilution totale de 12^{lit} : $3,10 - 2,08 = 1^{\text{Cal}},02$ d'une part, et

$$2,54 - 1,49 = 1^{\text{Cal}},05,$$

d'autre part. Il y a concordance.

Si l'on emploie des solutions concentrées d'aldéhyde, telles que 1 mol. = 0^{lit}, 1 (30 pour 100) et que le volume final soit comme dans les expériences 1 ou 2, on a :

7.	$\text{CH}^2\text{O} (1^{\text{mol}} = 0^{\text{lit}}, 1) + \text{KOH} (1^{\text{mol}} = 0^{\text{lit}}, 9)$	dégage.	$3^{\text{Cal}},13$
8.	$\text{CH}^2\text{O} (1^{\text{mol}} = 0^{\text{lit}}, 1) + \text{KOH} (1^{\text{mol}} = 1^{\text{lit}}, 9)$	dégage.	$2^{\text{Cal}},61$

De plus, les dilutions de 7 et 8 au volume total de 12^{lit} absorbent respectivement $2^{\text{Cal}},11$ et $1^{\text{Cal}},58$.

Tous ces chiffres sont sensiblement identiques à ceux que fournit l'aldéhyde dilué à l'avance. Si l'on admet que l'état final dans les deux groupes d'expériences soit le même, en raison de l'instantanéité des dégagements de chaleur d'une part et en raison de l'égalité des absorptions par dilution des solutions alcalines d'autre part, on est en droit de conclure que l'état initial était le même au point de vue de l'énergie des corps mis en réaction : donc l'énergie des solutions de concentration $0^{\text{lit}}, 1$, $0^{\text{lit}}, 5$ et 1^{lit} est la même. Par conséquent, l'énergie récupérée lors du refroidissement par dilution des solutions concentrées d'aldéhyde formique est égale à celle perdue au moment de la dilution, et cela pour des solutions dont le titre varie entre des limites assez larges.

L'étude thermochimique des solutions d'aldéhyde formique montre donc, conformément aux expériences cryoscopiques, que la solution concentrée amenée à un état de dilution plus avancé n'atteint pas instantanément son équilibre définitif. Mais on voit que les expériences cryoscopiques ont été faites au moment où les solutions se trouvaient en voie de refroidissement par une cause *interne*. Quelle est l'influence de ce refroidissement sur la grandeur de l'abaissement? Il est probable que l'abaissement observé est plus grand encore que l'abaissement réel, et, par suite, que le poids moléculaire réel au moment de la détermination est plus grand que celui que l'on trouve.

La calorimétrie montre ce fait important de plus : l'énergie de la solution concentrée est la même que celle de la solution diluée si on la mesure quelque temps après la dilution. On verra comment l'étude du paraformaldéhyde concilie ces faits.

Transformation lente des solutions alcalines. — Les solutions alcalines ainsi obtenues ne sont pas en équilibre définitif. En effet, si l'on dilue une solution un peu con-

centrée vingt-quatre heures après le mélange, on observe une absorption de chaleur moindre qu'en la diluant aussitôt après l'action de la potasse. La solution 7, portée aussitôt à 12^{lit}, avait absorbé 2^{Cal},11; le lendemain, elle n'a plus absorbé que 1^{Cal},73. Ceci est dû à ce que l'aldéhyde se transforme en formiate et alcool méthylique



réaction fortement exothermique. Sous la forme



elle dégage, les corps étant dissous, 16^{Cal},2. Il faut y ajouter, dans l'expérience réelle, la différence des chaleurs dégagées par l'action de l'acide formique sur la potasse, soit 13^{Cal},4, et de l'aldéhyde sur la même base, cette dernière valeur étant variable avec la dilution.

J'ai longtemps suivi, pas à pas, cette transformation par un titrage alcalimétrique, espérant qu'en raison de sa simplicité elle se prêterait à une des expressions mathématiques connues, mais je n'ai pu trouver aucune relation simple. On observe seulement les grandes lignes suivantes : transformation se ralentissant beaucoup plus vite que d'après les doses de masses actives, très rapide en solution concentrée, très lente en solution diluée, activée par un excès d'un des corps. Exemples :

Composition.	Dilution totale.	Temps en heures.	Aldéhyde transformé (en mol.)
	^{lit}		
CH ² O + KOH.....	1	42	0,395
»	1	70	0,525
»	1	97	0,605
»	1	527	0,912
»	1	1080	0,970

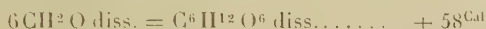
Composition.	Dilution totale.	Temps en heures.	Aldéhyde transformé (en mol.)
	lit		
$\text{CH}^2\text{O} + \text{KOH} \dots\dots$	2	42,5	0,282
»	2	66	0,388
»	2	96	0,460
»	2	978	0,904
$2\text{CH}^2\text{O} + \text{KOH} \dots\dots$	2	41,5	0,388
»	2	65	0,534
»	2	94,5	0,662
»	2	141,5	0,804
$\text{CH}^2\text{O} + \text{KOH}, \dots\dots$	12	1056	0,190

Il faut déduire de ce Tableau le résultat pratique suivant : dans l'action de l'aldéhyde sur la potasse, même aux plus fortes concentrations, l'influence de la réaction lente ultérieure peut être négligée pendant les quelques minutes nécessaires pour atteindre l'équilibre dû à l'action immédiate proprement dite.

Legler (1) a proposé autrefois de doser l'aldéhyde formique d'après la quantité de potasse qu'il consomme. La réaction, faite à la température ordinaire, n'atteindrait pas sa limite, on l'achève à 80°. Il faut éviter de chauffer au début, sinon le liquide se colore en jaune, en même temps qu'il se fait le méthylénitane de Boutlerow (formose de Lœw). Cette réaction ne se produit pas à froid aux dilutions que j'ai employées, et l'on n'a pas à craindre les polymérisations ou résinifications que M. Berthelot a observées avec l'aldéhyde ordinaire. En admettant que ce méthylénitane ait une chaleur de formation voisine de celle des sucres (300^{Cal},4 pour C⁶), sa production est fortement exothermique, ainsi que M. Berthelot l'a fait ob-

(1) *Berichte*, t. XVI, p. 1333.

server dernièrement :



V. — POLYMÈRES.

Trioxyméthylène $(\text{CH}^2\text{O})^n$. — Ce corps a été défini plus haut. Le produit que j'ai utilisé fondait à 171° et provenait de la polymérisation d'une solution concentrée par l'acide sulfurique. Après m'être assuré qu'il répondait à la composition CH^2O , je l'ai brûlé dans la bombe calorimétrique; il a dégagé par gramme :

$4091^{\text{cal}},76$; $4104^{\text{cal}},01$ et $4091^{\text{cal}},87$; en moyenne $4095^{\text{cal}},88$,

soit, pour un poids $\text{CH}^2\text{O} = 30^{\text{gr}}$:

Chaleur de combustion à vol. et à press. const. $122^{\text{Cal}},9$

et pour chaleur de formation :

$n(\text{C} + \text{H}^2 + \text{O}) = (\text{CH}^2\text{O})^n \text{ trioxyméthylène} \dots + n \times 40^{\text{Cal}},40$

La chaleur de combustion du produit de polymérisation de l'aldéhyde formique liquide m'a conduit au même chiffre.

Le trioxyméthylène, bouilli avec de l'eau, ne se dissout pas lorsqu'il est sec et anhydre, ni instantanément, ni même après plusieurs heures; il faut employer des tubes scellés et une température de 130° . Sa transformation en aldéhyde dissous est isotherme, puisque la chaleur de formation de ce dernier est aussi $40^{\text{Cal}},4$. Mais la solution, dès cette température de 130° et surtout à température plus élevée, peut subir des dédoublements singuliers que j'étudie dans un autre paragraphe. La transformation de l'aldéhyde gazeux en polymère trioxyméthylène se chiffre par un dégagement de chaleur de 15^{Cal} :

$n(\text{CH}^2\text{O}) \text{ gaz.} = (\text{CH}^2\text{O})^n \text{ trioxyméthylène} \dots\dots + n \times 15^{\text{Cal}}$
M. D. 6

Ce chiffre considérable explique la formation si facile du polymère. La même observation s'applique à l'aldéhyde liquide; si l'on supposait la chaleur de liquéfaction de ce gaz égale à celle de l'aldéhyde éthylique, soit 6^{Cal} , l'on aurait

$$n(\text{CH}^2\text{O}) \text{ liquide} = (\text{CH}^2\text{O})^n \text{ trioxym} \dots\dots + n \times 9^{\text{Cal}}.$$

Paraformaldéhyde $(\text{CH}^2\text{O})^x \cdot \text{H}^2\text{O}$. — J'ai indiqué plus haut que Lösekann avait donné au paraformaldéhyde la formule $(\text{CH}^2\text{O})^6 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

J'ai fait une expérience analogue, mais en soumettant une solution évaporée partiellement au bain-marie à une exsiccation prolongée dans le vide de la machine Carré (2^{mm} de mercure) au-dessus de baryte caustique ⁽¹⁾. De temps en temps, la masse était pulvérisée pour favoriser le départ de l'eau dans toutes ses parties. *Au bout de trois mois*, le tout pulvérisé, mélangé et tamisé, contenait encore de l'eau. La composition centésimale répondait à :

	I.	II.
C pour 100.....	36,82	37,03
H pour 100.....	7,09	6,97

alors que les formules CH^2O et $(\text{CH}^2\text{O})^8 \cdot \text{H}^2\text{O}$ exigent respectivement :

	CH^2O .	$(\text{CH}^2\text{O})^8 \cdot \text{H}^2\text{O}$.
C pour 100.....	40,00	37,20
H pour 100.....	6,66	6,97

Le produit *n'avait* donc *pas été déshydraté* complètement dans ces conditions; il avait conservé sa *solubilité* instantanée dans l'eau et la forte *odeur* de l'aldéhyde.

(¹) L'acide sulfurique peut, à la longue, donner de l'acide sulfureux qui polymérise en partie le produit sous forme insoluble, sans doute du trioxyméthylène.

La combustion du paraformaldéhyde $(\text{CH}^2\text{O})^8.\text{H}^2\text{O}$ a donné par gramme :

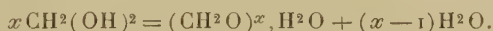
$3759^{\text{cal}},8$; $3743^{\text{cal}},6$; $3739^{\text{cal}},8$; moyenne $3747^{\text{cal}},8$;

soit, pour $32^{\text{gr}},50$ d'hydrate contenant $\text{CH}^2\text{O} = 30^{\text{gr}}$:

Chaleur de combustion à vol. et à press. const. $120^{\text{Cal}},8$
d'où



La formule $(\text{CH}^2\text{O})^8.\text{H}^2\text{O}$ ne prétend nullement exprimer la constitution ou la condensation moléculaire du produit obtenu; elle est l'expression de la composition de celui-ci et représente, avant tout, qu'il est hydraté. Le paraformaldéhyde n'est probablement qu'un des termes de déshydratation de l'aldéhyde hydraté $\text{CH}^2\text{O},\text{H}^2\text{O}$ ou glycol méthylénique $\text{CH}^2(\text{OH})^2$:



Si l'on voulait faire des rapprochements, on ne saurait mieux comparer le paraformaldéhyde qu'aux alcools polyéthyléniques. Rapprochant l'aldéhyde hydraté du glycol lui-même, on aurait toute une série de termes représentés par des schémas analogues :

Série du glycol.	Série du glycol méthylénique.
$\text{OH}.\text{C}^2\text{H}^4.\text{OH},$	$\text{OH}.\text{CH}^2.\text{OH},$
$\text{OH}.\text{C}^2\text{H}^4.\text{O}.\text{C}^2\text{H}^4.\text{OH},$	$\text{OH}.\text{CH}^2.\text{O}.\text{CH}^2.\text{OH},$
$\text{OH}.\text{C}^2\text{H}^4.\text{O}.\text{C}^2\text{H}^4.\text{O}.\text{C}^2\text{H}^4.\text{OH},$	$\text{OH}.\text{CH}^2.\text{O}.\text{CH}^2.\text{O}.\text{CH}^2.\text{OH},$
.....	
$\text{OH}.(C^2H^4O)^n.C^2H^4.OH,$	$\text{OH}.(CH^2O)^n.CH^2.OH.$

La différence résiderait dans la facilité beaucoup plus grande de déshydratation des dérivés méthyléniques.

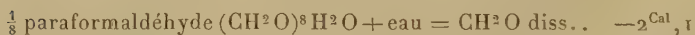
L'hydrate fondamental et les premiers termes de déshydratation seraient très solubles et se déshydrateraient par

simple concentration ; les nouveaux termes, plus condensés, moins solubles, se déposeraient au delà d'une certaine concentration et même, une fois isolés de la solution mère, continueraient à perdre de l'eau, mais sans devenir anhydres et conservant toujours leur solubilité. Ceci est en accord avec l'expérience et avec les données thermochimiques, car la transformation du paraformaldéhyde en trioxyméthylène absorberait $42,5 - 40,4 = 2^{\text{Cal}}, 1$; on voit ici pourquoi c'est le paraformaldéhyde qui prend naissance et non le trioxyméthylène ; celui-ci n'apparaît qu'en présence des déshydratants comme l'acide sulfurique ou par l'application d'une température élevée.

En réalité, on pourrait dire qu'il y a une série de paraformaldéhydes, ce mot désignant les termes $(\text{CH}^2\text{O})^x\text{H}^2\text{O}$, en général.

Je crois devoir ici rappeler que l'on dit souvent, en parlant du dépôt qui se forme dans les solutions concentrées ou du résidu qu'elles abandonnent lorsqu'on les évapore : « Il se dépose du trioxyméthylène ». Si le produit a l'aspect du trioxyméthylène, il en diffère toujours par sa solubilité et sa composition ; l'expression est inexacte ; il se fait un paraformaldéhyde.

Chaleur de formation de CH^2O dissous d'après celle du paraformaldéhyde. — Comme conséquence de la chaleur de formation du paraformaldéhyde, on a :



Inversement, si l'on connaît la chaleur de dissolution du paraformaldéhyde, on a les données nécessaires pour évaluer la chaleur de formation de l'aldéhyde dissous et contrôler la valeur déjà trouvée. C'est ce que j'ai fait, mais en employant le même artifice que dans l'étude de la dilution des solutions concentrées, car, si le paraformaldéhyde finement pulvérisé abaisse nettement la température du dissolvant, ce phénomène est lent et pro-

gressif; au contraire, la potasse donne une dissolution presque instantanée. Il n'y a qu'à tenir compte de son action propre d'après les données antérieures. J'ai trouvé :

CH^2O (paraf.)	+ KOH (1 molécule = 1 ^{lit})	dégage.....	+0,57 ^{Cal}
»	+ KOH (1 molécule = 2 ^{lit})	dégage.....	+0,12
»	+ KOH (1 molécule = 4 ^{lit})	dégage.....	-0,41

D'où, pour chaleur de dissolution, respectivement, dans chacune de ces expériences :

$$\begin{aligned} -3,10 + 0,57 &= -2,53^{\text{Cal}} \\ -2,7 + 0,12 &= -2,45^{\text{Cal}} \\ -1,98 - 0,41 &= -2,39; \text{ en moyenne } -2,45^{\text{Cal}} \end{aligned}$$

et, par conséquent, pour chaleur de formation de l'aldéhyde dissous, d'après ces données :

$$42^{\text{Cal}},5 - 2^{\text{Cal}},45 = 40^{\text{Cal}},05,$$

chiffre fort voisin de celui adopté auparavant, $40^{\text{Cal}},4$.

VI. — NATURE DES SOLUTIONS D'ALDÉHYDE FORMIQUE.

Il me semble que l'ensemble expérimental qui vient d'être exposé permet d'expliquer plus nettement les propriétés générales de l'aldéhyde formique, principalement celles si curieuses de ses solutions. Ces solutions peuvent être partagées en deux grands groupes :

1° Celles qui constituent de véritables dissolutions d'un gaz comparables à celles de CO^2 d' AzH^3 dans l'eau; c'est le cas des solutions chloroformiques et benzéniques dont il a été déjà parlé; chauffées, ces solutions perdent leur gaz, mais le phénomène se complique de la polymérisation soit du gaz encore dissous, soit du gaz dégagé, en vertu de la grandeur énorme de la chaleur de polymérisation de ce gaz, 15^{Cal} , nombre qui surpasse vraisemblablement de beaucoup sa chaleur de dissolution dans les liquides mentionnés;

2° Celles qui constituent de véritables combinaisons comparables à celles de HCl, HBr, HI dans l'eau; c'est le cas des solutions de CH^2O dans les alcools méthylique, éthylique et dans l'eau. Ces solutions chauffées n'abandonnent pas de gaz. Le fait d'une combinaison est très facile à constater avec l'alcool méthylique : cet alcool, saturé à basse température de gaz CH^2O , n'entre plus en ébullition que vers 92° , à 26° plus haut que son point d'ébullition normal. Cette solution ne constitue pas cependant un système en équilibre; quelques gouttes d'un acide y produisent une élévation de température très grande, due à la formation de méthylal, en vertu de la réaction suivante :



laquelle dégage $28^{\text{Cal}},8$ en supposant que CH^2O se dissolvait dans CH^4O avec la même chaleur que dans l'eau.

J'insisterai davantage sur la solution aqueuse :

1° L'élévation de température n'en chasse pas le gaz en raison de la grandeur de la chaleur de dissolution. Il y a combinaison et formation d'hydrates que j'ai pu isoler des solutions à 30 pour 100, refroidies énergiquement vers -40° ; on voit se former de grands cristaux étoilés qui envahissent tout le liquide; séparés de l'eau-mère, ils fondent entre -30° et -25° , et leur composition se rapproche de $\text{CH}^2\text{O}, 3\text{H}^2\text{O}$.

2° L'ébullition de la solution fait d'abord passer un liquide moins riche que la liqueur à distiller, de sorte que la concentration s'effectue dans le vase distillatoire; la température d'ébullition commence au-dessous de 100° et s'élève continuellement; si l'on pousse cette distillation assez loin, il arrive un moment où le résidu se prend en une masse blanche de consistance plus ou moins épaisse; cette masse est soluble dans l'eau chaude : c'est un paraformaldéhyde qui prend naissance en raison de sa

prépondérance thermique sur le corps anhydre. Toutefois, si l'on chauffe énergiquement, on détruit les paraformaldéhydes avec production abondante de gaz CH^2O .

3° Pour expliquer les phénomènes thermiques et cryoscopiques qui se produisent par la dilution des solutions concentrées, il suffit d'admettre que ces dernières contiennent à la fois une certaine quantité d'aldéhyde simple CH^2O ou de son hydrate et le reste sous forme de polymères solubles (premiers termes des paraformaldéhydes). Les quantités respectives de ces deux corps sont déterminées par la concentration de la solution : l'augmentation de cette concentration transforme une certaine dose d'aldéhyde simple en polymères; ceux-ci, eux-mêmes, au delà d'une certaine concentration, peuvent se déshydrater davantage et donner naissance à des termes nouveaux, moins solubles, qui se précipitent. L'application d'une chaleur modérée peut faire rentrer en dissolution les paraformaldéhydes qui se sont déposés, parce qu'ils sont plus solubles à chaud qu'à froid, ou que la chaleur favorise leur dépolymérisation et en diminue la quantité; en tous cas, le dépôt réapparaît par le refroidissement.

Inversement, la dilution d'une solution concentrée aura un double effet : premièrement, la dilution de la dose d'aldéhyde simple CH^2O qui s'y trouve contenue, phénomène instantané puisque la molécule reste simple et auquel on peut rapporter le dégagement de chaleur instantané observé, phénomène comparable à la dilution d'une solution concentrée d' HCl ; deuxièmement, la dilution du paraformaldéhyde soluble avec retour lent aux molécules simples CH^2O , phénomène qui absorbe de la chaleur, mais n'en absorbe que graduellement, à mesure que s'opère la transformation. L'absorption de chaleur par la dissolution du paraformaldéhyde ultime est un fait expérimental qu'il est permis d'étendre aux termes précédents.

Les proportions respectives d'aldéhyde simple et de polymère hydraté qui existent ainsi dans une solution se limitent donc réciproquement et de telle sorte que le dégagement de chaleur qui se produit d'abord par dilution est ensuite compensé par la transformation des paraformaldéhydes : la solution conserve la même énergie. A un certain terme, vers 1-2 pour 100, la dilution ne produit plus d'effet thermique appréciable; la cryoscopie montre alors qu'il n'y a plus que des molécules simples, sans polymères; la grande dilution des premières, l'absence des seconds suffisent à expliquer la nullité dans les deux sens de l'effet thermique dû à l'augmentation de la dilution; le phénomène devient encore comparable à la dilution d'une solution étendue de HCl.

VIII. — ACTION DE L'EAU A HAUTE TEMPÉRATURE : APPLICATION AU RÔLE DE L'ALDÉHYDE FORMIQUE DANS LES PLANTES VERTES.

Les solutions aqueuses d'aldéhyde formique, pas plus que les solutions alcooliques, ne constituent des systèmes arrivés à leur maximum de perte d'énergie, ainsi que cela résulte de l'étude de l'action de la chaleur sur ces solutions. C'est en voulant obtenir une solution d'aldéhyde formique par dissolution du trioxyméthylène dans l'eau que j'ai été conduit à cette étude. Boutlerow (*loc. cit.*) avait indiqué que le dioxyméthylène, chauffé avec de l'eau au-dessus de 100° pendant plusieurs heures, se dissolvait complètement; Tollens ⁽¹⁾ constata la même propriété; j'ai refait cette expérience en chauffant à 130°-140°, en tube scellé, le trioxyméthylène pur avec son poids d'eau. Le tube, ouvert après six heures, renfermait sous pression un gaz contenant une forte dose de CO²; la liqueur du tube possédait une réaction très acide et n'avait pas précisément l'odeur des solutions d'aldéhyde

(¹) *Berichte*, t. XIX, p. 2133; t. XXI, t. 1566.

formique, mais une odeur éthérée rappelant celle du formaldiméthylque ou de l'éther méthylformique. Ce résultat montrait que la température soutenue à laquelle j'avais eu recours pour effectuer la dissolution avait provoqué une modification inattendue.

Pour exagérer ce phénomène, j'effectuai trois chauffes consécutives de chacune six heures à 200° , en opérant sur 5^{gr} de trioxyméthylène et 5^{gr} d'eau. Après chaque chauffe, le tube scellé était ouvert sous le mercure pour recueillir les gaz formés et les analyser; on prenait aussi le titre d'acidité de la liqueur, évalué en acide formique par centimètre cube. Le Tableau suivant résume ces résultats, rapportés chaque fois à 10^{gr} de liquide :

	CO ² .	CO.	O.	Acidité.
	^{cc}	^{cc}		^{gr}
Après six heures.....	146	4	disparu	0,106
» six nouvelles heures..	314	10	intégral-	0,1236
» six autres heures	240	15	ement	0,115
Totaux.....	700	29		

La nature de l'acide formique a été établie au moyen de la liqueur résultant de la chauffe de 10^{gr} de trioxyméthylène avec 15^{gr} d'eau à 200° pendant six heures. L'acidité par centimètre cube était, en acide formique, de $0^{\text{gr}},09$; c'est une richesse suffisante pour que l'addition d'une solution saturée d'acétate neutre de plomb détermine une prise en masse du liquide; les cristaux soyeux obtenus ($8^{\text{gr}},25$), lavés à l'eau et séchés, ont donné les résultats analytiques suivants :

	I.	II.
Substance	$0^{\text{gr}},7208$	$0^{\text{gr}},8090$
Sulfate de plomb.....	$0^{\text{gr}},7346$	$0^{\text{gr}},8237$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(\text{CHO}^2)^2\text{Pb}$.
Pb.....	69,59; 69,27	69,66

Comme conséquence de la présence de cet acide formique, la liqueur doit contenir de l'alcool méthylique; c'est ce qu'on vérifie facilement par la transformation en iodure de méthyle; c'est aussi ce que donne à penser l'odeur éthérée du liquide, un commencement de réaction pouvant avoir lieu entre l'alcool méthylique engendré, l'acide formique et l'aldéhyde méthylique. Ces résultats s'interprètent facilement : l'eau peut, seule, réagir sur l'aldéhyde en donnant l'acide et l'alcool correspondants :



L'acide carbonique provient d'une réaction plus profonde :



Cette équation montre que, par rapport à l'acide formique mesuré, il doit y avoir un excès d'alcool méthylique; j'ai pu le vérifier grossièrement en évaluant l'alcool en iodure de méthyle dans le liquide final des premières expériences; j'ai trouvé 0^{gr},148 d'alcool méthylique par centimètre cube, alors que l'acide formique n'était que de 0^{gr},115 exigeant, d'après l'équation (I), seulement 0^{gr},08 d'alcool. L'excès est donc manifeste, bien que le calcul, d'après l'acide carbonique dégagé, exige une plus forte dose d'alcool. Cet alcool méthylique, croissant avec les départs successifs de CO², la légère diminution d'acidité de la liqueur observée à la troisième chauffe doit être due à l'éthérification d'une certaine quantité d'acide formique.

La petite quantité d'oxyde de carbone observée provient, *secondairement*, de l'action de la chaleur sur l'acide formique engendré d'après la première équation. En chauffant à 200°, dans un tube placé à côté des premiers, 3^{er} de cet acide avec 10^{gr} d'eau, on a obtenu un dégagement de gaz ainsi composé, en centièmes :

CO.....	41,7	} rapport $\frac{12,2}{46,1 + 12,2} = 20,9$ pour 100.
O.....	12,2	
Az.....	46,1	
CO ²	zéro	

Les rapports de l'azote et de l'oxygène sont exactement ceux de l'air primitivement enfermé dans le tube. L'absorption de l'oxygène dans les expériences avec l'aldéhyde formique est donc due exclusivement à cet aldéhyde. L'absence d'acide carbonique montre que le dédoublement de l'acide formique en $\text{CO}^2 + \text{H}^2$, qui se fait à 260° d'après les expériences de M. Berthelot, n'est pas la cause de la formation de ce gaz dans les expériences précédentes, et que ce dernier est dû à un dédoublement singulier de l'aldéhyde formique.

Il m'a semblé curieux de constater ces propriétés si particulières de l'aldéhyde formique, propriétés qui le mettent pour ainsi dire à part dans la série des aldéhydes. Autrefois, Tollens ⁽¹⁾ avait bien signalé que la magnésie à 130° - 220° transforme l'aldéhyde en alcool méthylique et formiate, comme le fait la potasse vis-à-vis des aldéhydes aromatiques ou de quelques aldéhydes d'allures particulières tels que le furfurool. Tischtschenko ⁽²⁾ avait aussi signalé l'action des hydracides comme donnant lieu à la formation de l'acide formique et des éthers de l'alcool méthylique, mais l'action de l'eau seule n'avait pas été étudiée, ni surtout la décomposition en acide carbonique et alcool méthylique. La formation de l'oxyde de carbone doit être considérée comme secondaire.

Ces faits me paraissent surtout dignes d'intérêt, si l'on veut se rappeler que l'aldéhyde formique est regardé comme le premier terme de l'assimilation du carbone chez les végétaux chlorophyllés. En supposant que les

⁽¹⁾ *Berichte*, t. XIII, p. 917.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 258.

réactions ci-dessus, faites chimiquement à haute température, se passent physiologiquement dans le végétal à la température ordinaire, on peut en tirer quelques conséquences.

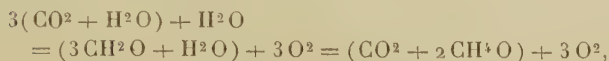
C'est à ajouter à celles qu'on admet pour l'aldéhyde méthylique, une nouvelle transformation de cet aldéhyde, permettant de s'expliquer pourquoi il est introuvable, étant apte à de multiples transformations. On s'explique la présence de l'alcool méthylique et de l'acide formique, fréquents chez beaucoup de végétaux. Par la décomposition en acide carbonique et alcool méthylique, on voit que la présence de ce dernier élément presque universelle dans les feuilles, d'après M. Maquenne, n'est pas forcément corrélatrice de celle de l'acide formique. Mais la conséquence, sans contredit la plus importante, c'est l'*apport d'un excès d'hydrogène*, avec élimination de l'acide carbonique. En effet, du système $3(C + H^2O)$, on passe au système $CO^2 + 2(C + H^2O + H^2)$, c'est-à-dire que le végétal a retenu, par rapport aux éléments d'un hydrate de carbone, un excès d'hydrogène, fait que l'analyse a montré être constant chez les végétaux. C'est peut-être dans cette réaction qu'il faut chercher la solution du problème posé en ces termes par M. Schlœsing ⁽¹⁾ :

« Ne semble-t-il pas que, pour expliquer l'excès d'hydrogène dans la plante entière, la manière la plus simple est d'admettre qu'au cours des réactions internes entre les corps assimilés, il se produit quelque corps volatil plus riche en oxygène qu'en hydrogène, que la plante élimine. Il est raisonnable de penser que ce corps est simplement de l'acide carbonique : on doit trouver que CO^2 total exhalé l'emporte en volume sur l'oxygène emprunté à l'air fixé. »

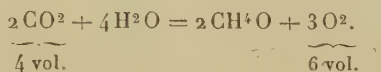
Il suffit de supposer que cette élimination de CO^2 suit

(¹) *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. C, p. 1237.

de très près le phénomène assimilateur ou l'accompagne : dès lors, l'action chlorophyllienne se passe partiellement suivant les équations successives :



ou, au total,



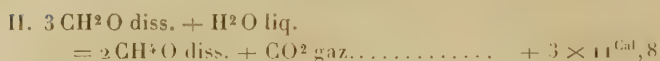
Bien que le processus soit celui prévu par M. Schlœsing, on voit qu'en définitive le corps oxygéné volatil, peu riche en hydrogène, est un excès d'oxygène rendu par rapport à l'acide carbonique assimilé. C'est, d'ailleurs, ce que constatèrent MM. Bonnier et Mangin (¹) dans l'étude du phénomène chlorophyllien.

Une conséquence, également importante, c'est que l'alcool méthylique peut n'être pas mis en liberté. Naissant, il doit posséder une aptitude exceptionnelle à la méthylation et s'introduire du même coup dans des molécules plus ou moins complexes. La Chimie a des exemples de cette action méthylante : Plöchl et, après lui, MM. Brochet et Cambier ont montré que l'aldéhyde formique réagit (à chaud) sur les sels ammoniacaux, en les changeant en méthylamines avec dégagement de CO^2 ; une telle réaction est possible dans les végétaux à méthylamines et peut-être, en s'exerçant sur des corps azotés autres que les sels de l'ammoniaque, donne-t-elle les bases complexes qu'on y rencontre. Bref, les deux modes de décomposition de l'aldéhyde formique que je viens d'étudier permettent de se rendre compte de la présence de l'alcool méthylique, de

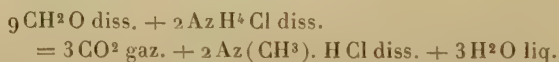
(¹) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. C, p. 1303.

l'acide formique et d'un excès d'hydrogène dans les plantes, celui-ci pouvant y entrer par une réaction méthylyante.

On peut aller un peu plus loin et expliquer thermochimiquement ces réactions. Par le mot de *naissant*, il faut entendre ici de l'alcool méthylique possédant l'excès d'énergie produit dans les réactions génératrices. Si l'on fait les calculs, on trouve que



On conçoit que, dans ces conditions, l'aldéhyde formique devienne un agent de méthylation plus énergique que l'alcool méthylique employé directement. Pour en donner une idée, si l'on prend l'équation de transformation de l'ammoniaque en triméthylamine, transformation si facilement réalisable avec l'aldéhyde formique, on trouve que



dégage $105^{\text{Cal}}, 9$, soit $52^{\text{Cal}}, 95$ par molécule d'ammoniaque transformée; tandis que la même transformation, à partir de l'alcool méthylique suivant l'équation

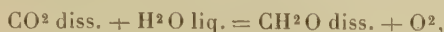


ne dégage que $3^{\text{Cal}}, 6$ (1).

Enfin, l'hypothèse de la formation d'aldéhyde formique

(1) A partir de l'alcool pur liquide et du sel ammoniac solide, on aurait, en supposant que l'eau dissolvait le chlorhydrate de triméthylamine, un chiffre un peu plus élevé, 6^{Cal} environ. La chaleur de dissolution du chlorhydrate de triméthylamine est d'ailleurs très faible : $0^{\text{Cal}}, 5$.

à partir de l'acide carbonique, sous l'influence de la lumière solaire, selon l'équation suivante :



exige une absorption de $128^{\text{Cal}},7$. C'est un chiffre énorme, agrandi par la faible chaleur de formation de CH^2O . Mais cette hypothèse comporte avec elle une conséquence certainement intéressante : c'est que la molécule carbonée possède alors une énergie de réactions susceptible de se dépenser ensuite dans les multiples transformations qu'elle est appelée à subir : formation de sucre, d'alcool méthylique, d'acide formique, de dérivés méthylés, etc., transformations qui seront toutes exothermiques.

J'ai donné ces valeurs au cours des pages précédentes.

En un mot, la radiation solaire amène la molécule carbonée au potentiel le plus élevé, de sorte que le végétal n'a plus qu'à profiter de l'énergie accumulée sous forme d'aldéhyde formique, pour former les éléments de ses tissus.

Je ne fais que signaler ces considérations, l'existence de l'aldéhyde formique dans les végétaux, même comme terme de passage, n'étant encore, à l'heure actuelle, qu'une hypothèse séduisante.

VIII. — ACTION DE L'ALDÉHYDE FORMIQUE SUR LES SELS AMMONIACAUX.

Action à froid. — Nous avons vu que l'union de l'aldéhyde formique et de l'ammoniaque dans l'état dissous dégage $16^{\text{Cal}},6$. Ce nombre est plus grand que celui qui résulte de l'union des acides forts avec la même base. La conséquence directe serait donc que l'aldéhyde formique dût déplacer les acides de leurs sels ammoniacaux. Dans une Communication ⁽¹⁾ faite à la Société chimique

(¹) *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 163; 1895.

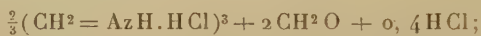
(25 janvier 1895), j'ai signalé le premier une action de ce genre; j'indiquai, incidemment, à propos de l'hydrogénation réelle de l'hexaméthylène-amine, que les acides employés à froid, en quantité équivalente à l'ammoniaque qui forme l'hexaméthylène-amine, ne détruisent l'hexaméthylène-amine que jusqu'à une certaine limite, qui est la même pour les systèmes



en précipitant la base possible par l'iode dissous dans l'iode de potassium, j'obtins le même poids d'un précipité fusible à 88° auquel, d'après les doses d'iode et d'azote qu'il contenait, j'attribuai provisoirement la formule



Quelques mois plus tard, MM. Cambier et Brochet ⁽¹⁾ étudièrent aussi la question. D'après leurs expériences, le système $2 \text{AzH}^4 \text{Cl} + 4 \text{CH}^2 \text{O} + \text{o}$, 4HCl serait essentiellement formé de



le membre souligné étant nécessaire au maintien du corps instable $(\text{CH}^2 = \text{AzH} \cdot \text{HCl})^3$; cette opinion était basée sur la teneur en platine du chloroplatinate formé en ajoutant du chlorure de platine audit système, après une heure de contact.

Je suspendis alors mes expériences.

Après l'obtention des données thermochimiques que j'ai signalées plus haut, il m'a semblé qu'il y avait lieu de reprendre ces recherches. J'ai d'abord banni l'emploi du chlorure de platine, excellent précipitant du chlorhydrate d'ammoniaque pouvant entraîner, en même

(¹) *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 409; 1895.

temps que la base existante, plus d'ammoniaque que de base.

J'ai opéré de la façon suivante : à $6\text{CH}^2\text{O}$, j'ai opposé un système dissous diversement composé :

- 1° $4\text{AzH}^3\text{Cl} + \text{I}^n$ dissous dans KI;
- 2° $4\text{AzH}^3\text{I} + \text{I}^4$ dissous dans l'iodure;
- 3° $4\text{AzH}^3\text{I} + \text{HgI}^2$ dissous dans l'iodure;
- 4° $4\text{AzH}^3\text{Cl} + \text{HgCl}^2$ dissous dans le chlorure.

Dans les conditions de dilution où je me suis placé, on est assuré que les précipitants I, HgI^2 , HgCl^2 n'entraînent pas de sel ammoniacal puisque leurs combinaisons avec ce sel sont extrêmement solubles; mais, en se combinant à la base qui prendra naissance, ils donneront des précipités que l'on pourra analyser ensuite.

Voici les résultats obtenus :

1° *Action de $6\text{CH}^2\text{O}$ sur $4\text{AzH}^4\text{Cl}$ en présence de $\text{I} + \text{KI}$.* — Il se fait progressivement un précipité cristallisé en belles aiguilles vertes qui donne l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.\text{CH}^2\text{O}.\text{IH}.\text{I}^4.$
Az pour 100	6,94; 7,12	6,94

Mais, s'il y a une quantité insuffisante d'iode, on a des résultats différents :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.\text{CH}^2\text{O}.\text{IH}.\text{I}^3.$
Az pour 100	8,18	8,24
C » 	12,32	12,37
H » 	2,28	2,20

Rapport expérimental des atomes $\frac{\text{C}}{\text{Az}} = 1,75 = \frac{7}{4}$.

Comme ces expériences reviennent, par suite des phénomènes de double décomposition qui s'effectuent entre

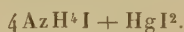
AzH⁴Cl et KI, au système AzH⁴I + KCl, je passe au système suivant.

2° *Action de 6CH²O sur 4AzH⁴I + I⁴.* — Il se fait de magnifiques aiguilles vert foncé, qui donnent les analyses suivantes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹² Az ⁴ .CH ² O, HI.I ⁴ .
Az pour 100.....	6,90; 7,05	6,94
C.....	10,61; 10,43	10,43
H.....	2,10; 2,22	1,86
I (total).....	78,43; 78,91	78,78
I (par S ² O ³ Na ²). ..	$\frac{4}{5}$ (78,78)	»

Rapport expérimental des atomes $\frac{C}{Az} = 1,76 = \frac{7}{4}$.

3° *Action de CH²O sur 4AzH⁴I + HgI².* — Les solutions employées étaient 4AzH⁴I + HgI² dans l'^{lit}, d'une part et, d'autre part, des doses d'aldéhyde formique à 30 pour 100, qui ont varié de 4 à 16 CH²O pour



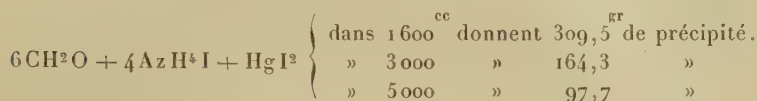
Dans tous les cas, il s'est formé un corps contenant la même dose d'iode ou de mercure et ayant sensiblement le même point de fusion.

D'autres expériences ont été faites en ajoutant, soit 2HCl, soit 2HI; elles ont fourni le même précipité cristallisé, jaune, fusible vers 154°, après s'être ramolli vers 130°-135°. Je donne seulement ici l'analyse complète du corps produit avec 6CH²O.

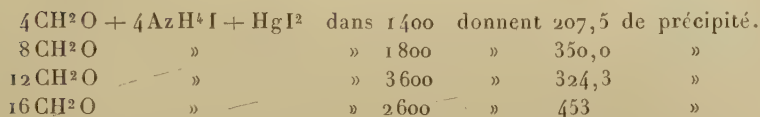
Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour 5 (C ⁶ H ¹² Az ⁴ .CH ² O), CHI, 4HgI ² .
Az....	8,28; 8,39	8,15
C....	12,48; 12,46	12,23
H....	» 2,62	2,22
I....	52,43; 52,08	51,77
Hg....	22,99; 22,79; 23,33	23,29

Rapport expérimental des atomes $\frac{C}{Az} = 1,76 = \frac{7}{4}$.

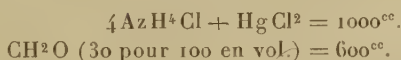
Dans ces expériences, j'ai pesé le précipité formé; son poids, pour une même composition de la liqueur employée, est d'autant plus faible que la dilution est plus grande et presque exactement en sens inverse; pour une même dilution, il croît avec la dose de CH^2O mis en expérience; la présence d'un acide, au contraire, diminue rapidement la dose formée; ces circonstances caractérisent un équilibre avec antagonisme entre l'aldéhyde et l'acide. Pour donner une idée de la dose de base formée, je citerai les résultats suivants :



alors que



4° *Action* $6CH^2O + 4AzH^4Cl + HgCl^2$. — On a employé :

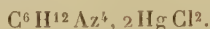


Au bout d'un jour, il s'était déposé des cristaux lamellaires, blancs, denses, fusibles à 145° , dont l'analyse a donné les résultats suivants :

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $2(C^6H^{12}Az^4, CH^2O), 2HCl, 3HgCl^2$.
Az....	9,00; 9,08	9,14
C....	13,60; 13,82; 13,75	13,70
H....	» 2,87; 2,64	2,44
Cl....	22,62; 22,60; 22,80	23,16
Hg..	49,11; 48,88	48,90

Rapport expérimental moyen des atomes $\frac{C}{Az} = 1,76 = \frac{7}{4}$.

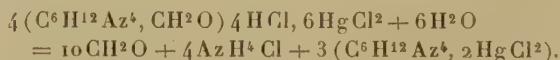
Ce chloromercurate se dissout dans l'eau chaude en dégagant une odeur intense d'aldéhyde formique; par refroidissement de sa solution bouillante, il se dépose de fines aiguilles, légères, soyeuses, qui ont la composition



Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{12}Az^4, 2HgCl^2$.
Az.....	8,31	8,19
C.....	10,48	10,52
H.	1,88	1,75
Cl.	19,31	21,05
Hg.	58,15	58,48

Rapport expérimental des atomes $\frac{C}{Az} = 1,47 = \frac{6}{4}$.

Ce chloromercurate paraît se confondre avec le corps $C^6H^{12}Az^4, 2HgCl^2, H^2O$ que j'ai décrit précédemment, sans garantir d'ailleurs l' H^2O . La trop faible dose de Cl vient de ce qu'à l'ébullition, il se forme des oxychlorures, ainsi que je l'ai fait remarquer, de sorte qu'une certaine dose de Cl peut se trouver remplacée par OH. Sa formation s'exprime très simplement :



Bien avant l'ébullition, on sent l'aldéhyde; si l'on chauffe longtemps, le chloromercurate se détruit à son tour en HgO , CH^2O , et AzH^4Cl . Si l'on saisit ici facilement ce terme intermédiaire, c'est que la décomposition du terme initial fournit du chlorhydrate d'ammoniaque qui en assure la stabilité et en permet la dissolution.

Le résultat remarquable, saillant, de cette étude, qui peut paraître fastidieuse, c'est que, dans tous les cas, on

arrive au rapport $C^7 : Az^4$, c'est-à-dire que la base formée contient plus de carbone que l'hexaméthylène-amine et peut se représenter par $C^6H^{12}Az^4, CH^2O$. Ce n'est d'ailleurs pas une fiction; la présence de l'aldéhyde formique en nature se constate facilement par l'odorat en chauffant les combinaisons mercurielles un peu au-dessus de leur point de fusion.

Il me semble, d'après ces résultats, que l'existence de la base $CH^2 : AzH$, qui exige le rapport $\frac{C}{Az} = 1$, est extrêmement peu probable. Les recherches de MM. Cambier et Brochet devraient être reprises, mais en analysant complètement le chloroplatinate; ils ont d'ailleurs été frappés de ce que leur chloroplatinate dégageait une odeur intense de CH^2O à la calcination, ce qui est incompatible avec la formule $\frac{2}{3} (CH^2 = AzH, HCl)^3 PtCl^4$, qui ne contient pas d'oxygène.

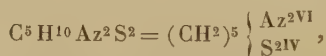
Action du sulfhydrate d'ammoniaque. — Cette action est très différente de celle des autres sels ammoniacaux; je l'ai essayée dans l'espoir d'obtenir la thialdine formique inconnue $(CH^2)^3 S^2 AzH$, que Wohlf (1) avait vainement tenté de préparer. Cet auteur ne retira dans ses essais variés aucun produit cristallisé susceptible d'étude.

Mes recherches conduisent non pas à la thialdine, mais à un composé plus compliqué $(CH^2)^5 Az^2 \cdot S^2$, qui paraît être ici le dérivé normal de la série; en général, il n'existe pas d'hydrogène lié à l'azote dans les combinaisons faites à partir de l'aldéhyde formique. J'ai été conduit à opérer de la façon suivante :

A une solution d'aldéhyde formique commerciale préalablement privée de cuivre par un peu de H^2S et filtrée, puis

(1) *Berichte*, t. XIX, p. 2344.

étendue de 3 volumes d'eau, on ajoute peu à peu du sulfhydrate d'ammoniaque (obtenu en saturant d' H^2S de l'ammoniaque pure à 22° , puis ajoutant ensuite $\frac{4}{6}$ du volume de l'ammoniaque primitive). Il se produit bientôt un trouble laiteux qui s'organise lentement en cristaux blancs opaques, aiguillés, mous, enduits d'un produit visqueux dont il faut chercher à éviter l'accumulation en recueillant les cristaux de temps en temps. Les portions possédant le plus bel aspect sont alors séchées dans le vide et dissoutes dans le chloroforme bouillant; par le refroidissement il se dépose des cristaux limpides; les eaux-mères abandonnées à l'évaporation spontanée en fournissent encore une nouvelle dose. Une deuxième cristallisation par évaporation spontanée dans le chloroforme fournit finalement de magnifiques cristaux, limpides, réfringents, durs, fusibles à 198° en un liquide incolore qui ne recristallise que très longtemps après le refroidissement. Ce produit se dissout assez bien dans la benzine et le xylène bouillants et en recristallise par le refroidissement, mais il est à peine soluble dans l'alcool et l'éther qui le précipitent de sa solution chloroformique; il est insoluble dans l'eau. Sa composition répond à la formule



ce qui en fait un isomère de la carbothialdine ordinaire et de la méthylformo-carbothialdine.

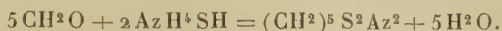
Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{S}^2$.
C pour 100	36,72	37,03
H	6,51	6,17
Az	16,96	17,28
S	39,13	39,50

La cryoscopie en solution acétique (fus. $16^{\circ}, 24$) a donné les résultats suivants :

Substance pour 100.....	$28^{\circ}, 281$
Abaissment.....	$0^{\circ}, 57$
Poids moléculaire	$156,1$ au lieu de 162

Ce corps prend naissance en vertu de l'équation :



Comme le dosage du soufre se fait au moyen de la bombe, j'ai profité de cette circonstance pour mesurer la chaleur de formation de cette substance. J'ai trouvé pour un gramme :

$6858^{\text{cal}}, 1$; $6842^{\text{cal}}, 5$; $6862^{\text{cal}}, 0$; $6848^{\text{cal}}, 7$; Moyenne : $6852^{\text{cal}}, 82$

soit par molécule :

Chaleur de combustion à volume constant... $1110^{\text{Cal}}, 15$

Le mode de combustion étant le suivant

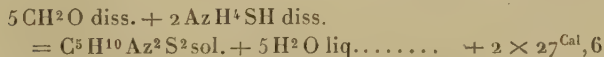


on en déduit :

Chaleur de combustion à pression constante..... $1112^{\text{cal}}, 7$

Chaleur de formation par les éléments..... $-14^{\text{Cal}}, 2$

et pour la chaleur dégagée dans la réaction génératrice



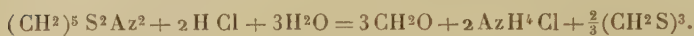
On peut appeler momentanément ce corps *pentaméthylène-diamine-disulfine* $(\text{CH}^2)^5 \left\{ \begin{matrix} \text{Az}^2 \\ \text{S}^2 \end{matrix} \right.$.

Action des acides minéraux. — Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique légèrement dilués le dissolvent à chaud et à froid, mais la dissolution est bientôt

suivie de la formation de fines aiguilles de $(\text{CH}^2\text{S})^3$ fusible à 216° ; il se fait en même temps un sel ammoniacal et de l'aldéhyde formique; si l'on opère en présence d'alcool, l'aldéhyde disparaît sous forme de son éther

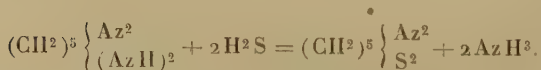
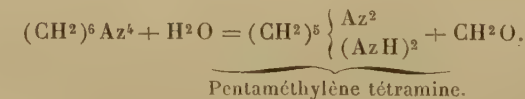


La réaction ne donne aucune trace de H^2S quand on la fait avec le concours de l'alcool; dans les deux cas, elle est presque quantitative, suivant l'équation



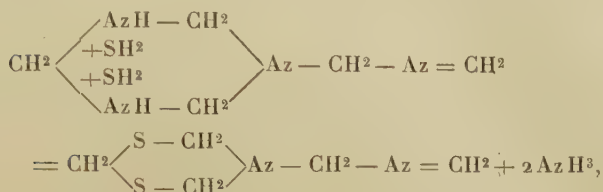
Action de l'acide acétique. — Si l'on fait agir l'acide acétique sur une solution chloroformique de pentaméthylène-diamine-disulfine au point d'ébullition du mélange, on obtient d'abord quelques cristaux fusibles à 126° environ; la solution filtrée, additionnée d'alcool donne ensuite un corps cristallisé plus abondant fusible à 176° que je ne fais qu'indiquer; l'analyse en a cependant été faite complètement: elle conduit à la formule $(\text{CH}^2)^9 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Az}^{2\text{VI}} \\ \text{S}^{6\text{XII}} \end{smallmatrix} \right.$.

J'attribue à la substance (fus. à 176°) un haut intérêt, car on l'obtient assez facilement par l'action de H^2S sur une solution chloroformique et acétique d'hexaméthylène-amine. Sa formation a été évidemment précédée de celle de $(\text{CH}^2)^5 \text{Az}^2 \text{S}^2$, de sorte que ce corps peut être considéré comme dérivé de $(\text{CH}^2)^6 \text{Az}^4$. Le mécanisme suivant exprime cette relation:

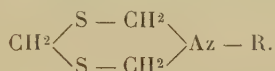


L'hydratation est suivie de la formation normale des

thialdines, laquelle consiste dans le remplacement de 2AzH ou 2AzR par S. La formule que j'ai indiquée au Chapitre précédent pour la pentaméthylènetétramine permet très facilement l'expression de cette substitution :



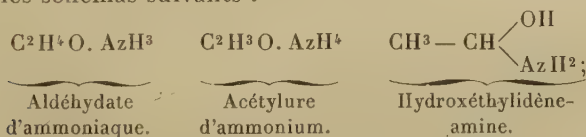
La nouvelle substance contient le noyau des thialdines dont son mode de préparation la rapproche.



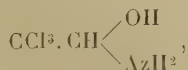
CHAPITRE III.

ALDÉHYDATE D'AMMONIAQUE.

L'aldéhydate d'ammoniaque $\text{C}^2\text{H}^7\text{AzO}$ est une combinaison à molécules égales d'aldéhyde éthylique et d'ammoniaque. On a successivement représenté sa constitution par les schémas suivants :



La dernière de ces formules prévalait jusqu'à aujourd'hui ; R. Schiff l'avait déduite de ses expériences sur le chloral-ammoniaque, expériences qui le conduisirent à



d'où, par analogie :

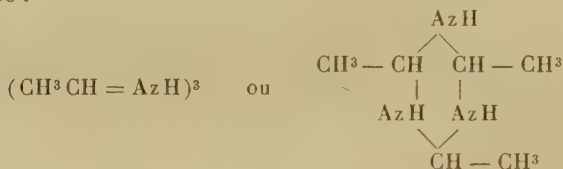


pour l'aldéhydate, formule couramment adoptée, bien qu'aucun fait ne l'ait prouvée directement.

Au cours de mes recherches, j'ai reconnu que ces formules ne répondaient pas aux propriétés de l'aldéhydate d'ammoniaque et que l'on devait considérer celui-ci comme l'*hydrate* d'une base nouvelle, l'*éthylidène-imine*



laquelle doit elle-même être représentée par une formule triplée :

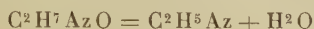


ce qui en fait dans la nouvelle nomenclature une triméthylhexahydrotriazine 2. 4. 6.

Déshydratation de l'aldéhydate d'ammoniaque; préparation de l'éthylidène-imine. — Ce corps s'obtient par soustraction des éléments de l'eau à l'aldéhydate d'ammoniaque, en le maintenant pendant quelques jours dans le vide de la trompe à eau au-dessus de l'acide sulfurique concentré. Les cristaux primitifs de l'aldéhydate sont peu à peu remplacés par d'autres, brillants, incolores, d'apparence cubique, atteignant plusieurs millimètres de côté. On reconnaît qu'ils sont purs à leur solubilité complète et instantanée dans CHCl^3 . Ces cristaux répondent à la formule brute $\text{C}^2\text{H}^5\text{Az}$; leur analyse a donné les chiffres suivants en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ² H ⁵ Az.
Carbone.....	55,30	55,81
Hydrogène.....	11,50	11,62
Azote.....	32,21-31,95	32,55

Leur formation a lieu suivant l'équation



Le rendement atteint facilement 30-40 pour 100 de l'aldéhydate employé; il n'est pas théorique parce que l'aldéhydate et son anhydride sont relativement volatils et que leurs vapeurs sont continuellement absorbées par l'acide sulfurique, qui, de ce fait, se colore toujours fortement en brun.

Propriétés. — Ce corps, que je propose d'appeler *éthylidène-imine*, est une substance solide, en beaux cristaux incolores, brillants, d'une odeur rappelant l'acétamide, de saveur très alcaline, soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, le benzène, le xylène; ces trois derniers liquides ne dissolvent pas l'aldéhydate. A l'air les solutions benzéniques ou chloroformiques se troublent à partir de la surface et déposent bientôt des cristaux d'aldéhydate, dus à l'absorption de l'humidité atmosphérique; mais, évaporées à l'air sec ou dans le vide, ces mêmes solutions abandonnent l'éthylidène-imine en gros cristaux transparents comme du bromure de potassium. Les cristaux d'éthylidène-imine attirent l'humidité de l'air et se ternissent par la formation d'une couche blanche, opaque, superficielle d'aldéhydate d'ammoniaque et, à la longue, se désagrègent sans se colorer sensiblement; mais, renfermés dans des tubes scellés, ils se conservent brillants, incolores et paraissent inaltérables. Leur densité est supérieure à celle de l'eau, inférieure à celle du chloroforme.

L'éthylidène-imine fond vers 85° en un liquide incolore qui bout régulièrement vers 123° à 124° sous la pression normale. Le liquide distillé ne tarde pas à se prendre en une masse complètement cristallisée; toutefois, cette distillation ne va pas sans une légère décomposition du liquide bouillant en ammoniaque gazeuse et en un corps fixe coloré en brun de la formule $nC^2H^5Az - mAzH^3$. On peut la sublimer, même avant son point de fusion, et sa volatilité est telle que ses solutions chloroformiques ne peuvent être concentrées à chaud, car les vapeurs du liquide bouillant en entraînent assez pour abandonner des cristaux d'éthylidène-imine par le refroidissement.

Poids moléculaire. — La cryoscopie en solution benzénique a donné les chiffres suivants :

Substance pour 100.	Abaissement.	Poids moléculaire.
1,029	0,300	167,0
1,051	0,313	164,6
1,219	0,377	158,5
1,235	0,377	160,8
1,588	0,507	153,5
2,741	0,920	146,0

On voit que le poids moléculaire varie en sens inverse de la concentration. En combinant la dernière donnée avec chacune des autres pour déterminer M limite, on trouve un nombre variant de 165 à 179; on a donc en solution benzénique $M = (C^2H^5Az)^4 = 172$.

Densité de vapeur par la méthode de V. Meyer.

Température.....	152°	182°	261°
Densité (air = 1)....	2,115	2,028	$\left\{ \begin{array}{l} 1,579 \\ 1,604 \end{array} \right.$
Poids moléculaire....	60,9	58,4	45,8

Ces nombres montrent qu'à 261° il n'existe plus sensiblement que des molécules simples $C^2H^5Az = 43$; mais,

déjà à 152°, la dissociation est très avancée par rapport au poids moléculaire en solution benzénique.

NOTA. — Ces densités de vapeur, ainsi que celles exécutées avec l'aldéhydate d'ammoniaque, ne sont pas tout à fait rigoureuses; il reste toujours dans le tube qui a contenu la substance une petite quantité de matière brune dont le poids varie de $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{30}$ du poids de la substance employée. Ce fait montre l'impossibilité de se servir de la méthode de Dumas.

Chaleur de formation. — Elle a été déterminée d'après la chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique.

J'ai trouvé par gramme :

$$8074^{\text{cal}},5 \text{ et } 8071^{\text{cal}},0; \text{ moyenne } 8072^{\text{cal}},75.$$

d'où, pour une molécule simple, soit 43^{gr},

$$\begin{array}{ll} \text{Chaleur de combustion à volume constant.....} & 347^{\text{Cal}},13 \\ \text{» } & \text{pression constante... } 347^{\text{Cal}},6 \end{array}$$

et pour chaleur de formation :

$$\text{C}^2 + \text{H}^5 + \text{Az} = \text{C}^2\text{H}^5\text{Az crist...} + 13^{\text{Cal}},5$$

soit 40^{Cal},5 pour (C²H⁵Az)³.

Poids moléculaire de l'aldéhydate d'ammoniaque.
— Il a été fixé par la cryoscopie de la solution aqueuse récente; j'ai trouvé :

Substance pour 100.	(a) 1,931	2,422	2,485	4,4554	(b) 6,195
Abaissement.....	0°,22	0°,27	0°,28	0°,50	0°,70
Poids moléculaire...	162,4	165,9	164,2	164,8	163,7

Le poids moléculaire ne varie pas avec la concentration et, en moyenne, est égal à

$$164 = 61 \times 2,7 = (\text{C}^2\text{H}^7\text{AzO})^{2,7}.$$

Mais il varie avec le temps; les solutions (a) et (b) con-

gelées de nouveau après vingt-quatre heures, ont fourni des abaissements beaucoup plus forts correspondant, pour (a), à $M = 91,6$ et pour (b) à $M = 119,4$; la solution la plus diluée est celle qui s'est le plus dissociée.

Densité de vapeur (méthode de V. Meyer).

Température.....	152°	182°
Densité (air = 1).....	1,220; 1,187	1,111
Poids moléculaire.....	34,6	32,15

D'où il résulte qu'à 182°, non seulement l'aldéhydate d'ammoniaque est dissocié en eau et imine, mais que cette imine elle-même s'est dépolymérisée à son tour presque totalement; le poids moléculaire est, en effet, voisin de $\frac{1}{2}(\text{C}^2\text{H}^5\text{Az} + \text{H}^2\text{O}) = 30,5$; à 152°, cette dissociation est déjà très avancée. Le calcul montre, en outre, qu'à température égale, en supposant d'abord que la dissociation ait lieu en eau et imine, l'imine est plus dissociée, volatilisée à l'état d'hydrate, que volatilisée anhydre.

Chaleur de formation. — Il semblait, *a priori*, en adoptant la formule $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{AzH}^3$ ou $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{AzH}^4$, qu'il eût suffi de mesurer l'action thermique d'un acide sur l'aldéhydate dissous; la régénération connue de l'aldéhyde par l'action d'un acide sur l'aldéhydate permettait d'espérer un état final défini : sel ammoniacal et aldéhyde dissous. Il n'en est rien. Si l'on dissout de l'aldéhydate d'ammoniaque solide dans l'eau, on observe une absorption graduelle de chaleur dont la fin est difficile à délimiter; si on le dissout dans un acide dilué, il se produit, avec HCl, par exemple, un dégagement instantané de 1^{Cal},9 pour $\text{C}^2\text{H}^7\text{AzO}$, suivi aussitôt d'un refroidissement parallèle à celui qui se produit avec l'eau pure. Ces faits me parurent difficiles à expliquer, mais c'est leur existence qui m'a mis sur la voie de la complexité possible de la molécule

de l'aldéhydate d'ammoniaque. Récemment, M. de Forcrand ⁽¹⁾, qui s'était trouvé arrêté dans l'explication des phénomènes thermiques qui se produisent dans l'action des acides sur cet aldéhydate et des alcalis sur les solutions salines formées, a pu en rendre compte en s'appuyant sur l'existence de polymères dissous se résolvant graduellement en molécules d'imine simple; ses expériences confirment les résultats relatifs à la polymérie de l'aldéhydate d'ammoniaque et en reçoivent une explication très plausible.

J'ai donc eu recours à la méthode générale des combustions dans la bombe pour définir la chaleur de formation de ce corps. J'ai obtenu l'aldéhydate pur en précipitant sa solution alcoolique par l'éther et séchant à l'air libre les cristaux obtenus. J'ai trouvé par gramme :

$$5672^{\text{cal}},4; 5677^{\text{cal}},4 \text{ et } 5693^{\text{cal}},0; \text{ moyenne } 5680^{\text{cal}},9.$$

D'où, pour $\text{C}^2\text{H}^7\text{AzO} = 61^{\text{gr}}$:

$$\begin{array}{ll} \text{Chaleur de combustion à volume constant} \dots & 346^{\text{Cal}},54 \\ \text{»} & \text{à pression constante.} \dots & 347^{\text{Cal}},0 \end{array}$$

et, pour chaleur de formation d'une molécule monomère,

$$\begin{array}{ll} \text{C}^2 + \text{H}^7 + \text{Az} + \text{O} = \text{C}^2\text{H}^7\text{AzO sol.} \dots \dots \dots & + 83^{\text{Cal}},1 \\ \text{C}^2 + \text{H}^7 + \text{Az} + \text{H}^2\text{O liq.} = \text{C}^2\text{H}^7\text{AzO sol.} \dots & + 14^{\text{Cal}},1 \end{array}$$

Puisque la chaleur de formation de $\text{C}^2\text{H}^5\text{Az} = 13^{\text{Cal}},5$,
on a

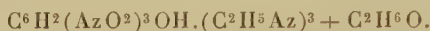
$$(\text{C}^2\text{H}^5\text{Az})^3\text{sol.} + 3\text{H}^2\text{O liq.} = (\text{C}^2\text{H}^5\text{Az.H}^2\text{O})^3\text{sol.} \nearrow 3 \times 0^{\text{Cal}},6.$$

La relation entre l'imine éthylidénique et l'aldéhydate est celle d'une hydratation avec faible dégagement de chaleur, c'est-à-dire destructible sous de faibles influences. Je ferai observer toutefois que le chiffre de la chaleur de

⁽¹⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVI, p. 248; 1898.

combustion du corps anhydre est probablement affecté d'une erreur en moins, pouvant atteindre 1^{Cal}, vu l'impossibilité d'empêcher l'humidité de l'air de se combiner à ce corps pendant les préparatifs de l'opération. La chaleur d'hydratation devrait donc être augmentée de cette quantité; cela ne change rien à la conclusion précédente.

Picrate d'éthylidène-imine. — Que l'on fasse réagir une solution tiède saturée d'acide picrique (1 partie) dans l'alcool absolu, sur l'aldéhydate d'ammoniaque (1 partie) en solution alcoolique ou bien sur l'éthylidène-imine (1 partie) en solution chloroformique ou alcoolique, on n'obtient qu'un seul et même corps ayant pour formule

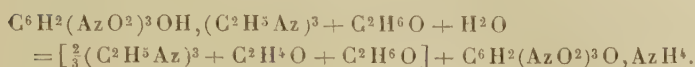


On a, en effet, les résultats suivants à la combustion :

	Provenance.		
	Solution		
	alcoolique d'aldéhydate.	chloroformique d'éthylidène-imine.	Calculé.
C pour 100....	41,26; 40,95	41,44	41,58
H » 	6,32; 6,13	6,16	6,04

La répartition des constituants dans cette formule a été vérifiée par les propriétés de ce picrate, identiques, quelle que soit sa provenance; il possède une alcalinité équivalant exactement à 2 atomes d'azote par molécule; chauffé à 100°, il brunit, bouillonne, perd de l'éthylidène-imine qui se sublime, et de l'alcool; j'ai recueilli ce dernier et l'ai caractérisé par ses éthers iodhydrique et benzoïque. Ce sel forme de longues aiguilles d'un beau jaune d'or, à odeur d'éthylidène-imine, assez solubles dans l'alcool et extrêmement solubles dans l'eau. Cette solution aqueuse se trouble au bout de quelques minutes, exhale une forte odeur d'aldéhyde et se remplit de cristaux de picrate d'ammoniaque peu solubles. Si on la place dans le vide, elle

laisse un résidu cristallisé de picrate d'AzH³ en quantité théorique, d'après l'équation



Les termes entre [], dans le second membre, sont volatils et disparaissent. On a ainsi obtenu les résultats suivants :

	Provenance.		
	Solution		
	alcoolique d'aldéhydate.	chloroformique d'éthylidène-imine.	Calculé.
Poids résiduel p. 100.	61,54; 60,75	61,41	60,90

Ces résultats confirment la formule proposée. D'ailleurs, la présence de l'alcool est si nécessaire pour la formation de ce corps, que des solutions chloroformiques d'éthylidène-imine et d'acide picrique ne donnent que du picrate d'ammoniaque (trouvé pour 100 : C, 29,58; H, 2,28, au lieu de C, 29,67; H, 2,44); comme conséquence, on retrouve dans les eaux-mères un corps brun visqueux, ayant toutes les allures de celui qui se forme dans la distillation, par perte d'ammoniaque. Enfin, il ne faut pas mettre plus d'acide picrique que je n'ai indiqué, c'est-à-dire plus de 1 molécule pour 1 molécule (C²H⁵Az)³ ou (C²H⁷AzO)³, sinon on n'a que du picrate d'ammoniaque. Si, aux solutions d'où s'est déposé le picrate d'éthylidène-imine, on ajoute une nouvelle dose d'acide, on n'obtient plus ensuite que du picrate d'ammoniaque (trouvé pour 100 : C, 29,46; H, 2,66) en même temps que l'odeur d'aldéhyde se dégage intense.

En résumé, ces résultats assignent à l'aldéhydate d'am-

moniaque la formule $(C^2H^5Az, H^2O)^3$; c'est l'hydrate de l'éthylidène-imine $(C^2H^5Az)^3$ auparavant inconnu. Les états polymériques de ces combinaisons sont attestés par la cryoscopie, qui en donne des valeurs un peu différentes; mais l'existence d'un seul et unique picrate, obtenu indifféremment avec les deux corps, les ramène à une seule formule trimère; par la volatilisation, la polymérisation décroît, et d'autant plus que la température est plus élevée; elle décroît aussi en solution aqueuse avec le temps.

Constitution. — La formule qui se présente la première à l'esprit est celle que j'ai écrite plus haut, mais encore faut-il la démontrer.

L'histoire chimique de l'aldéhydate d'ammoniaque contenait déjà des faits propres à justifier l'existence de l'éthylidène-imine. Ainsi Liebig ⁽¹⁾ a décrit la combinaison $(C^4H^{10}Az^2)AzO^3Ag$, corps cristallisé que l'on obtient par le mélange à froid de solutions d'aldéhydate d'ammoniaque et d'azotate d'argent : la nouvelle formule serait $(C^6H^{15}Az^3)$, 1,5 AzO^3Ag , laquelle rappelle la combinaison correspondante de l'hexaméthylène-amine avec l'azotate d'argent. J'ai obtenu ce corps en magnifiques cristaux, par évaporation lente de sa solution ammoniacale dans un endroit obscur (trouvé : Ag pour 100, 41,91, 41,83, 42,21; calculé, 42,19). Ce premier résultat montre que l'aldéhydate d'ammoniaque contient en puissance l'éthylidène-imine, car on ne saurait considérer sa précipitation par le sel d'argent comme une action chimique violente.

Un résultat obtenu par H. Limpricht ⁽²⁾, et que celui-ci avait considéré alors comme inexplicable, fut l'obtention

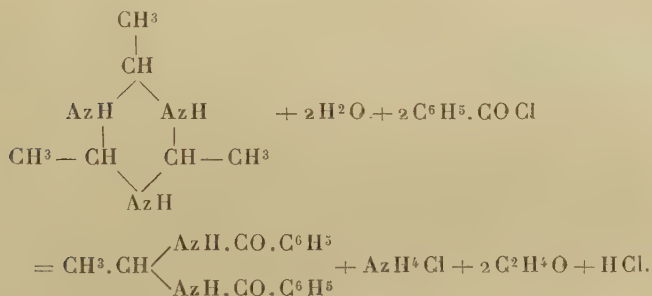
⁽¹⁾ *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XIV, p. 146.

⁽²⁾ *Idem*, t. XCIX, p. 119.

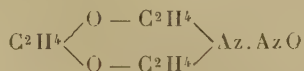
du corps $C^{16}H^{16}Az^2O^2$ par l'action directe du chlorure de benzoïle sur l'aldéhydate d'ammoniaque. J'ai également répété cette expérience et obtenu le corps de Limpricht en magnifiques aiguilles, fondant à 204° . On peut représenter la constitution de ce corps par la formule $CH^3 - CH(AzH.CO.C^6H^4)^2$, qui exprime que le groupement $CH^3 - CH$ est lié à 2 atomes d'azote, ce qui

n'existe pas dans l'ancienne formule $CH^3 - CH \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{AzH}^2 \end{matrix}$.

Comme l'a indiqué Limpricht, il se dégage beaucoup d'aldéhyde dans cette action et il se forme du sel ammoniac, résultats que transcrit l'équation suivante :

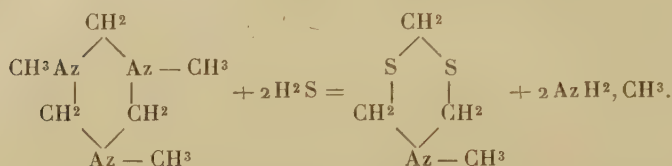


En opérant à froid en présence de potasse en solution aqueuse, j'ai obtenu le même corps, en même temps que du benzamide. On s'explique facilement cette réaction par l'adjonction d'une troisième molécule de $C^6H^5.COCl$ dans l'équation ci-dessus; ce dernier réagit sur l' AzH^3 de AzH^4Cl mise en liberté par l'alcali. On peut aussi citer l'obtention de la nitrosoparalimine

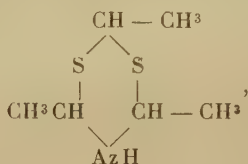


préparée par Curtius en nitrosant l'aldéhydate d'ammoniaque.

Mais on peut pousser plus loin la démonstration et prouver la formule annulaire à six chaînons. Je rappelle que dans ma Thèse de Pharmacie, j'ai montré que, par l'action de l'acide sulfhydrique sur la triméthyltriméthylène-triamine, on obtient la méthylthioformaldine en vertu d'une réaction très simple :



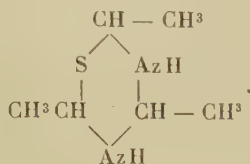
Il y a remplacement de $>\text{Az} - \text{CH}^3$ par S. La formule admise pour la thialdine ordinaire étant



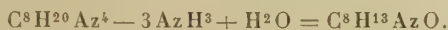
on voit qu'elle se déduit semblablement de la formule proposée pour l'éthylidène-imine, par le remplacement de $>\text{AzH}$ par S, suivant une substitution facile à saisir et sur laquelle je n'insiste pas davantage. J'ai constaté, en effet, que la solution alcoolique d'éthylidène-imine traitée par H^2S donne, par évaporation, de magnifiques cristaux de thialdine fusible, à 43° .

Dans cette même Thèse, j'avais fait entrevoir la possibilité de l'existence d'un corps bisulfuré monoazoté, intermédiaire entre la méthylthioformaldine et la triméthyltriméthylène-triamine. Je crois avoir préparé le corps

correspondant de la série éthylidénique, c'est-à-dire



Action de la chaleur. — Cette action à 200°, en tube scellé, fait dégager environ les trois quarts de l'azote de l'éthylidène-imine sous forme d'ammoniaque gazeuse. Le résidu correspond probablement à l'anhydride de l'oxytétraldine de Schiff :

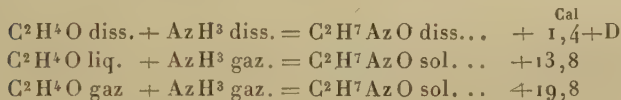


On n'obtient pas de collidine dont le corps



possède forcément la composition. C'est une action fort semblable à celle de la chaleur sur l'hexaméthylène-amine.

Action des acides. — Si l'on écrit les divers modes de formation de l'aldéhydate d'ammoniaque à partir de l'aldéhyde et de l'ammoniaque sous divers états, on a, en rapportant les équations à la molécule monomère :



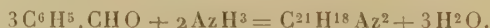
D est un nombre faible. De ces équations, on déduit facilement que l'aldéhydate d'ammoniaque sera décomposé par les acides, ce qui est conforme à l'expérience, bien qu'il paraisse auparavant se former des sels.

DEUXIÈME PARTIE.

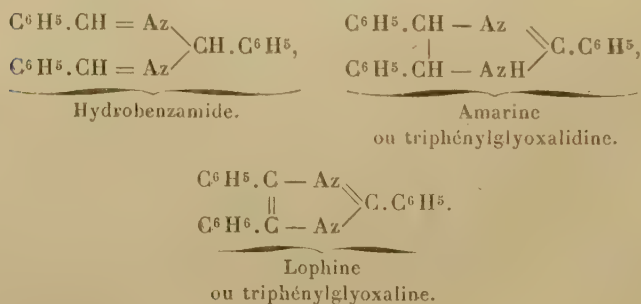
COMBINAISONS DES ALDÉHYDES AROMATIQUES
AVEC L'AMMONIAQUE.

On sait que les aldéhydes aromatiques s'unissent à l'ammoniaque avec élimination de tout leur oxygène aldéhydique pour donner des *hydramides*; ces derniers peuvent s'isomériser et donner des *glyoxalidines*, bases qui peuvent perdre H^2 et se transformer en *glyoxalines*.

C'est ainsi que l'aldéhyde benzylique peut fournir successivement : l'hydrobenzamide, l'amarine et la lophine. L'union de l'aldéhyde et de l'ammoniaque se fait dans le rapport 3 : 2,

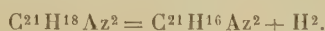


Les formules développées que l'on attribue généralement à ces corps sont celles-ci :

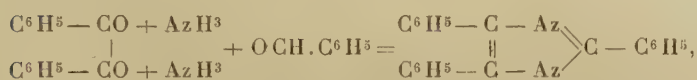


Les hydramides s'obtiennent facilement en maintenant en contact l'aldéhyde et l'ammoniaque aqueuse concentrée : ce sont des corps faciles à préparer, en réalité peu stables, car les acides énergiques, même dilués, les décomposent en régénérant l'aldéhyde et en formant un sel ammoniacal, réaction inverse de celle qui les engendre.

Leur propriété la plus curieuse est certainement de pouvoir se transformer par l'action de la chaleur seule ou par le contact des alcalis bouillants en corps isomères basiques que les acides même concentrés ne ramènent plus aux deux substances génératrices : ils forment des sels. La transformation directe par perte de H^2 en une autre base n'a été étudié que pour le dérivé benzylique ; mais, comme je le montrerai plus loin, c'est une réaction tout autre que celle exprimée par l'équation



On pourrait certainement préparer les termes analogues en utilisant la réaction des dicétones sur l'ammoniaque en présence des aldéhydes, suivant le procédé que Radziszewski a employé pour la synthèse de la lophine, à partir du benzyle et de l'aldéhyde benzoïque :



procédé susceptible d'extension d'après les recherches de MM. Japp et Robinson. La préparation de ces nouveaux corps, relativement pénible, m'aurait entraîné un peu loin et je me suis borné à l'étude des substances bien connues ou réputées telles.

Je me suis surtout proposé de mesurer les variations thermiques qui accompagnent leur formation et leurs diverses transformations ; je me suis efforcé d'y joindre les sanctions expérimentales nécessaires.

L'hydrocinnamide faisait exception à la transformation en base isomère ; son étude thermochimique a nécessité quelques recherches nouvelles.

J'ai, en outre, étudié le furfuramide et la furfurine, dérivés du furfurol, aldéhyde qui se rapproche à tant d'égards des aldéhydes aromatiques.

La deuxième Partie sera exposée dans l'ordre suivant :

I. — Hydrobenzamide. Amarine. Lophine.

II. — Anishydramide. Anisine.

III. — Furfuramide. Furfurine.

IV. — Hydrocinnamide.

V. — Sels des bases isomères des hydramides.

CHAPITRE I.

HYDROBENZAMIDE. — AMARINE. — LOPHINE.

Hydrobenzamide $C^{21}H^{18}Az^2$. — Ce corps, obtenu facilement en maintenant en contact l'aldéhyde benzylique avec l'ammoniaque aqueuse, a été purifié par cristallisation dans l'alcool; après analyse élémentaire très concordante, il a été soumis à la combustion et a donné, par gramme :

8931^{cal},8; 8968^{cal},4; 8937^{cal},0; 8949^{cal},3; en moyenne 8946^{cal},6

soit, par molécule de 298^{gr} :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion.	2666 ^{cal} ,1	2668 ^{cal} ,1

d'où

$C^{21} + H^{18} + Az^2 = C^{21}H^{18}Az^2$ (hydrobenzamide solide). — 66^{cal},8

Amarine $C^{21}H^{18}Az^2$. — Obtenue par isomérisation en maintenant l'hydrobenzamide à 130° pendant deux heures (Bertagnini). Après les purifications voulues, elle a été recristallisée dans l'alcool moyennement concentré; j'ai eu l'amarine fusible à 100°, chiffre communément indiqué; mais cette dernière ne répond pas à la composition $C^{21}H^{18}Az^2$. L'analyse donne, en effet, les résultats suivants, en centièmes :

C.....	82,06	81,94
H.....	6,23	6,69
H ² O (perdue à 105°).....	2,96; 2,89	2,99

tandis que le calcul, pour la formule $C^{21}H^{18}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$, exige :

C pour 100.....	82,08
H » 	6,18
H ² O » 	2,93

Pendant la perte d'eau à 105°, le produit se liquéfie d'abord, puis redevient complètement cristallisé; il ne fond plus qu'à 130°-131° et présente exactement la composition de l'amarine anhydre, comme le montrent les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{21}H^{18}Az^2$.
C pour 100.....	84,42	84,56
H » 	6,12	6,04

Recristallisée dans l'éther *anhydre*, l'amarine déshydratée fond à 129°.

C'est donc à tort que Claus (1) a indiqué une amarine *allotropique* fondant à 126°, obtenue en maintenant l'amarine fusible à 100° pendant longtemps dans l'eau bouillante. Cet auteur indique que cette variété d'amarine fond de nouveau à 100° lorsqu'on la fait cristalliser dans l'éther; il est probable que l'éther employé n'était pas sec et que l'amarine, primitivement déshydratée par une température prolongée de 100°, a pu reprendre à cet éther l'eau nécessaire à l'hydratation. D'autres auteurs donnent 113° pour point de fusion de l'amarine. D'après mes recherches, il n'y a qu'une amarine : anhydre, elle fond à 130°-131°; hydratée, elle fond à 100°. Les divergences des points de fusion des divers auteurs proviennent vraisemblablement de l'état d'hydratation variable du produit.

Voici d'ailleurs les résultats des combustions des deux substances; rapportés au gramme, ils en montrent la pro-

(1) *Berichte*, t. XVIII, p. 1678.

fonde différence; celle-ci atteint $\frac{4}{30}$, c'est-à-dire plus de dix fois la sensibilité des méthodes calorimétriques.

I. — *Amarine fusible à 130°-131°.*

Chaleur de combustion par gramme :

8884^{cal},4; 8898^{cal},9; 8906^{cal}; moyenne 8896^{cal},6.

II. — *Amarine fusible à 100°.*

Chaleur de combustion par gramme :

8624^{cal},2; 8648^{cal},9; 8636^{cal},9; moyenne 8636^{cal},6.

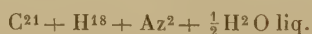
On déduit de ces chiffres, par molécule d'amarine :

	A volume constant.	A pression constante.
I. Anhydre, chaleur de combustion ..	2651 ^{Cal} ,2	2653 ^{Cal} ,2
II. Hydratée » » ..	2651 ^{Cal} ,4	2653 ^{Cal} ,4

et, pour chaleur de formation :

I. De l'amarine anhydre.....	-- 51 ^{Cal} ,9
II. De l'amarine hydratée.....	-- 52 ^{Cal} ,1

cette dernière valeur étant calculée à partir de



Comme il fallait s'y attendre, la méthode des combustions ne peut pas ici permettre de décider de la chaleur de formation de l'hydrate à partir du corps anhydre, car une erreur de $\frac{4}{1000}$ sur la chaleur de combustion entraîne avec elle des résultats inexacts; aussi ai-je préféré déterminer directement cette valeur en dissolvant successivement l'amarine et son hydrate dans l'acide acétique dilué (2 mol. = 1^{lit}). J'ai pris 1 molécule de base et 30 d'acide; les dissolutions ont été instantanées, ainsi que les dégagements de chaleurs; j'ai trouvé :

Chaleur de dissolution et de neutralisation de l'amarine anhydre..... 6^{Cal}, 1

Chaleur de dissolution et de neutralisation de l'amarine hydratée..... 4^{Cal}, 3

d'où

(α) $C^{21}H^{18}Az^2 \text{ sol.} + \frac{1}{2}H^2O \text{ liq.} = C^{21}H^{18}Az^2, \frac{1}{2}H^2O \text{ sol.} + 1^{Cal}, 8$

(β) $C^{21}H^{18}Az^2 \text{ sol.} + \frac{1}{2}H^2O \text{ sol.} = C^{21}H^{18}Az^2, \frac{1}{2}H^2O \text{ sol.} + 1^{Cal}, 1$

En combinant la donnée (α) avec les chiffres des expériences II, on a pour chaleur de formation de l'amarine anhydre, d'après celle de son hydrate, — 53^{Cal}, 9; ce qui revient à dire que les chaleurs de combustion concordent autant qu'on pouvait le désirer.

On peut donc adopter avec une certitude voisine de 1^{Cal} la valeur moyenne des deux séries d'expériences et écrire que :

$C^{21} + H^{18} + Az^2 = C^{21}H^{18}Az^2 \text{ amarine solide.} \dots\dots\dots - 52,9^{Cal}$

$C^{21} + H^{18} + Az^2 + \frac{1}{2}H^2O \left\{ \begin{array}{l} \text{liq.} = C^{21}H^{18}Az^2, \frac{1}{2}H^2O \text{ sol.} \quad - 51,1 \\ \text{sol.} = C^{21}H^{18}Az^2, \frac{1}{2}H^2O \text{ sol.} \quad - 51,8 \end{array} \right.$

Lophine $C^{21}H^{16}Az^2$. — Celle que j'ai utilisée provenait de l'action de l'ammoniaque sur une solution alcoolique de benzyle et d'aldéhyde benzylique (Radziszewski). Sa combustion a dégagé par gramme :

8729^{cal}, 1; 8748^{cal}, 3; 8730^{cal}, 7; en moyenne 8736^{cal}, 0,

soit, pour une molécule de 296^{gr} :

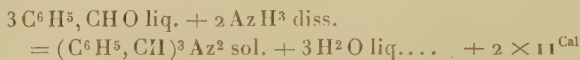
	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion...	2585 ^{Cal} , 85	2587 ^{Cal} , 6

et pour chaleur de formation :

$C^{21} + H^{16} + Az^2 = C^{21}H^{16}Az^2 \text{ lophine solide.} \dots\dots - 55^{Cal}, 3$

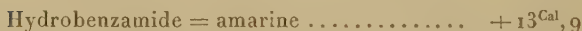
De ces diverses valeurs on peut tirer les conclusions suivantes :

Si l'on considère la chaleur de formation de l'hydrobenzamide d'après son mode de préparation, on trouve :

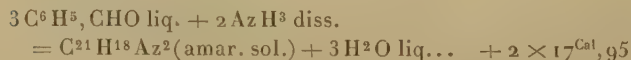


c'est-à-dire beaucoup moins que dans l'union des acides forts avec l'ammoniaque; aussi ceux-ci le décomposent-ils en ses générateurs. Cette valeur est aussi beaucoup plus faible que dans l'union de l'ammoniaque avec l'aldéhyde formique ($16^{\text{Cal}}, 6$) et, en effet, j'ai constaté que l'hydrobenzamide, en contact à froid avec CH^2O dissous, se décompose *totale*ment en aldéhyde benzylique et hexaméthylène-amine. Vu l'insolubilité de l'hydrobenzamide, il faut plusieurs semaines et une agitation fréquente; à chaud, la transformation est immédiate. Par contre, l'acide carbonique de l'air ne décompose pas l'hydrobenzamide d'une façon sensible; toutefois, la substance présente alors nettement l'odeur de l'aldéhyde; peut-être y a-t-il un commencement d'action, qui s'arrête rapidement.

On a encore :

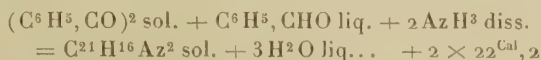


Aussi l'amarine est-elle d'une nature essentiellement différente; outre la basicité qu'elle a acquise et dont il sera parlé ultérieurement, elle est indécomposable par les acides et l'aldéhyde formique. En dehors de toute idée sur sa constitution, on a



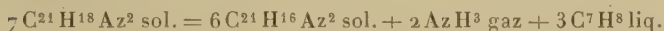
chiffre supérieur à la saturation par l'ammoniaque dissoute de tous les acides connus.

La formation de la lophine par le benzyle et l'aldéhyde benzylique donne



Comme pour l'amarine, on en déduit que les acides ne sauraient enlever l'ammoniaque, tout au moins pour retourner aux générateurs.

Les transformations de l'hydrobenzamide et de l'amarine en lophine, par perte de H^2 , dégageraient respectivement $11^{\text{Cal}}, 5$ et $-2^{\text{Cal}}, 4$; mais cette réaction lorsqu'on l'effectue (vers 250° - 300°), se passe autrement; il ne se dégage pas d'hydrogène; j'ai reconnu qu'il se faisait de l'ammoniaque et $\frac{1}{6}$ environ d'hydrocarbures, principalement du toluène (identifié par son point d'ébullition 131° et le point de fusion de son dinitrodérivé, 70°). On peut donc représenter la réaction pour la plus grande partie par l'équation



Elle dégage $7 \times 23^{\text{Cal}}, 8$ avec l'hydrobenzamide et $7 \times 9^{\text{Cal}}, 95$ avec l'amarine. C'est l'hydrogénation totale d'une molécule génératrice qui permet l'oxydation des six autres.

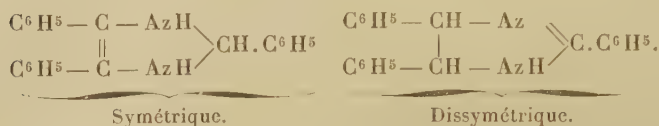
L'amarine oxydée directement donne :



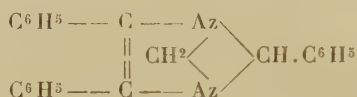
C'est aussi un des procédés de préparation de la lophine.

Action de l'aldéhyde formique sur l'amarine. — Cette action a été tentée, parce que le chiffre $16^{\text{Cal}}, 6$, qui représente la chaleur dégagée par 1 molécule d'ammoniaque sur l'aldéhyde formique, s'éloigne relativement peu de $17^{\text{Cal}}, 95$ qui représente celle de la même base sur l'aldéhyde benzylique pour donner l'amarine et aussi, dans le cas où la réaction décomposante ne se ferait pas, pour voir

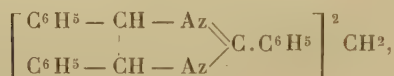
si l'amarine répond à la formule symétrique ou à la formule dissymétrique, point sur lequel les opinions sont très partagées.



Il pouvait se faire, en effet, que l'on obtint les composés



ou



correspondant à l'union de l'amarine et de l'aldéhyde formique avec élimination d'eau, chacun des schémas se rapportant respectivement, le premier, à la formule symétrique, le second, à la formule dissymétrique.

En réalité, je suis arrivé à un tout autre résultat. En ajoutant à une solution alcoolique tiède d'amarine la quantité équimoléculaire de CH^2O , on obtient par le refroidissement des aiguilles blanches, nacrées, fusibles vers 145° et répondant à la formule $\text{C}^{24}\text{H}^{18}\text{Az}^2, \text{CH}^2\text{O}$, d'après l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	79,95	80,48
H pour 100.....	6,52	6,09

Ce produit est monobasique vis-à-vis du tournesol, comme l'amarine; il a fallu pour le saturer 11,22 pour 100 d'acide chlorhydrique au lieu de 11,12 calculé.

L'aldéhyde formique n'y est que faiblement combiné : une température soutenue de 180° fait perdre à l'amarine-

aldéhyde formique 8,57 pour 100 de son poids, alors que le départ de CH^2O exige 9,14. Le départ de l'aldéhyde formique en nature montre que l'élimination de l'eau n'a pas eu lieu lors de la combinaison et que celle-ci est faible. L'ammoniaque détruit l'amarine-aldéhyde formique quantitativement en donnant de l'amarine et de l'hexaméthylène-amine; cette circonstance permet même d'y doser l'aldéhyde formique directement : on chauffe la substance au bain-marie dans un ballon scellé avec un excès d'ammoniaque titrée. La perte d'alcalinité du mélange de la substance et de l'ammoniaque permet de déterminer la proportion d'ammoniaque neutralisée par l'aldéhyde formique et, partant, ce dernier. On a ainsi trouvé 9,27 pour 100 CH^2O au lieu de 9,14 théorique.

Ces résultats ne permettent, en somme, aucune conclusion dans le sens cherché; ils montrent, avant tout, une profonde différence entre l'hydrobenzamide et son isomère, l'amarine.

CHAPITRE II.

ANISHYDRAMIDE. ANISINE.

Comme la chaleur de formation de l'aldéhyde anisique n'a pas été déterminée, j'ai été amené à étudier ce point afin de pouvoir établir les relations thermochimiques qui existent entre cet aldéhyde et ses combinaisons ammoniacales.

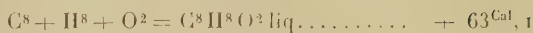
Aldéhyde anisique $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2$. — Très récemment distillé, bouillant à 248° - 249° , parfaitement neutre, ce produit a donné pour chaleur de combustion par gramme :

7096^{cal},0; 7117^{cal},2 et 7110^{cal},1; en moyenne 7107^{cal},8;

soit pour 1 molécule = 136^{gr} :

Chaleur de combustion à volume constant	966 ^{Cal} ,7
» à pression constante	967 ^{Cal} ,3

et pour chaleur de formation



On en déduit pour la transformation en acide anisique :



Anishydramide $(\text{C}^8\text{H}^8\text{O})^3\text{Az}^2$. — Préparé d'après les indications de Cahours, le corps que j'ai utilisé fondait à 125°-127°. Sa combustion a donné par gramme

7810^{cal},7; 7851^{cal},4 et 7849^{cal},1; en moyenne 7837^{cal},1;

d'où l'on déduit pour 1 molécule = 388^{gr} :

Chaleur de combustion à volume constant..... 3040^{Cal},8
 » à pression constante... 3042^{Cal},8

et pour chaleur de formation :



Anisine $\text{C}^{24}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}^3$. — Préparée suivant les indications de Bertagnini, c'est-à-dire en chauffant le corps précédent à 160°, purifiée ensuite et finalement cristallisée dans l'alcool aqueux, l'anisine fond à 101°. Son analyse et l'action de la chaleur à 110° permettent de lui attribuer la formule d'un hydrate à 1 molécule d'eau :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{24}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$.
C pour 100.....	70,79	70,93
H pour 100.....	6,95	6,40
H ² O pour 100 (perte à 110°). }	4,39 }	4,43
	4,37 }	

Pendant l'échauffement à 110°, l'hydrate fond totalement, mais ne cristallise pas ensuite, comme le fait l'amarine; l'anisine reste sous forme d'une masse vitreuse, incolore; reprise par le benzène sec, elle cristallise con-

fusément par l'évaporation du solvant et ne fond plus que vers 109°. Le produit anhydre, vitreux, brûlé dans la bombe a dégagé pour 1^{er} :

7801^{cal},9 et 7788^{cal},8; en moyenne 7795^{cal},35.

D'où :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion.....	3024 ^{Cal} ,6	3026 ^{Cal} ,6

et pour chaleur de formation :



Les diverses valeurs trouvées ci-dessus conduisent aux résultats suivants :

3 C ⁸ H ⁸ O ² liq. + 2 Az H ³ diss.	
= (C ⁸ H ⁸ O) ³ Az ² sol. + 3 H ² O liq.	+ 2 × 12,05 ^{Cal}
3 C ⁸ H ⁸ O ² liq. + 2 Az H ³ diss.	
= C ²⁴ H ²⁴ Az ² O ³ (anisine) sol. + 3 H ² O liq.	+ 2 × 20,1
Anishydramide = anisine.....	+ 16,2

On obtient ainsi des nombres essentiellement comparables à ceux qui se rapportent aux dérivés benzyliques.

CHAPITRE III.

FURFURAMIDE ET FURFURINE.

Furfuramide (C⁵H⁴O)³Az². — C'est le produit que l'on obtient par l'action à froid de l'ammoniaque aqueuse sur l'aldéhyde pyromucique ou furfurol C⁵H⁴O². La combustion a donné pour 1^{er} :

6821^{cal},4 et 6819,4; en moyenne 6820^{cal},4.

Soit, pour 1 molécule = 268^{er} :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion.....	1827 ^{Cal} ,87	1828 ^{Cal} ,15
M. D.		9

et pour chaleur de formation :



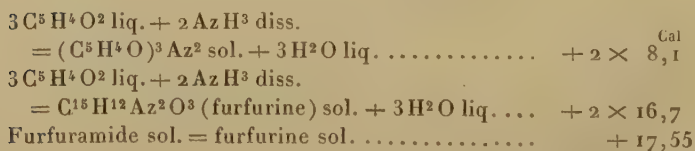
Furfurine $C^{15}H^{12}Az^2O^3$. — Bertagnini a montré qu'en maintenant le furfuramide à 110° - 120° pendant une demi-heure, on le transforme en base isomère ou furfurine. En suivant de près la marche de l'opération, on peut saisir sur le fait le dégagement de chaleur produit par l'isomérisation; 15^{sr} à 20^{sr} de l'hydramide sont chauffés dans un ballon placé au milieu d'un bain d'huile porté à 115° ; dès que la fusion du furfuramide est totale, la réaction s'annonce par un grésillement dû sans doute à l'expulsion de traces d'eau et se manifeste ensuite par une élévation de température de la masse en transformation pouvant atteindre 50° - 60° , laquelle persiste pendant quatre ou cinq minutes; après ce temps, la réaction étant achevée, le thermomètre baisse. Pendant la transformation, la température du bain ne varie que de quelques degrés. Purifiée par passage à l'état de bioxalate, la furfurine s'obtient finalement en cristaux fusibles à 116° anhydres. Sa combustion dégage par gramme :

$6755^{cal},4$; $6763^{cal},8$ et $6745^{cal},5$; moyenne $6754^{cal},9$,

soit, pour 1 molécule = 268^{sr} :

Chaleur de combustion à volume constant....	$1810,32^{Cal}$
» à pression constante..	$1810,6$
Chaleur de formation	$+17,9$

Si l'on se reporte aux équations génératrices, on a :

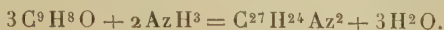


valeurs qui prêtent aux mêmes considérations que celles relatives à l'aldéhyde benzylique.

CHAPITRE IV.

HYDROCINNAMIDE.

L'hydrocinnamide ou cinnhydramide $C^{27}H^{24}Az^2$, découvert par Laurent ⁽¹⁾, résulte de l'union de l'aldéhyde cinnamique et de l'ammoniaque avec élimination d'eau :



Son caractère dominant parmi les autres hydramides est d'être inattaquable par l'acide chlorhydrique bouillant et par les solutions alcooliques de potasse; ces faits ont été établis par Laurent. M. Peine ⁽²⁾ a plus tard confirmé la remarquable stabilité de l'hydrocinnamide; l'acide chlorhydrique fumant ne l'attaque pas même à 250°; la chaleur ne l'isomérise pas; à température suffisamment élevée, il se détruit sans donner aucun produit défini. Ces faits sont très intéressants : c'est pourquoi j'ai cru devoir étudier cette substance au point de vue thermochimique dans le but d'en définir exactement le caractère.

Formule. — Tout d'abord, la lecture du travail de M. Peine suscite des observations que j'ai cherché à élucider. Ce savant n'a pas trouvé, au produit immédiat de l'action de l'aldéhyde sur l'ammoniaque, la formule



admise par Laurent; les teneurs en carbone sont notablement plus faibles et s'accordent mieux avec la formule



qui résulterait de la réaction suivante



⁽¹⁾ *Revue scientifique*, t. X, p. 119; 1842.

⁽²⁾ *Berichte*, t. XVII, p. 2110; 1884.

Voici, d'ailleurs, la moyenne des analyses de M. Peine en regard des chiffres théoriques des formules :

	Trouvé pour 100.	Calculé pour 100	
		pour $C^{54}H^{51}Az^3$.	pour $C^{27}H^{24}Az^2$.
C.....	84,35	84,27	86,17
H	7,07	6,63	6,38
Az.....	7,69	9,10	7,45

Ce qui frappe dans ces analyses, c'est que l'élément le plus variable quand on passe d'une formule à l'autre, c'est-à-dire l'azote, a été trouvé de beaucoup inférieur au chiffre 9, 10 exigé par la théorie. Aussi me suis-je demandé si ce corps ne serait pas un hydrate, comme l'amarine ou l'anisine. En effet, la formule $C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ exige

	Pour 100.	
C.....	84,15	
H	6,49	
Az.....	7,27	O. 2,09

Ces chiffres s'accordent beaucoup mieux avec les résultats de M. Peine qu'avec la formule $C^{54}H^{51}Az^3$.

Du même coup s'explique cette particularité que le corps $C^{54}H^{51}Az^3$, fusible à 106^0-108^0 , donne un chlorhydrate $C^{27}H^{24}Az^2, HCl$, d'où l'ammoniaque précipite la base $C^{27}H^{24}Az^2$, fusible aussi à 106^0 ; cela devient évident avec la formule $C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$, le produit final étant alors identique au produit initial et hydraté comme lui.

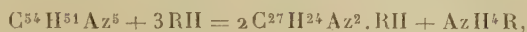
Je me suis attaché à la vérification de ces conséquences. J'ai tout d'abord confirmé la formule $C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ par l'analyse élémentaire :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	83,87; 84,20	84,15
H pour 100.....	6,87; 6,98	6,49
Az pour 100.....	7,59; 6,93	7,27

et j'ai établi la non-existence du corps $C^{54}H^{54}Az^5$, soi-disant obtenu comme produit intermédiaire. Ce produit sature, vis-à-vis du tournesol, 12,83 pour 100 de SO^4H^2 et 9,01 de HCl ; la théorie exige respectivement 12,73 et 9,49 pour 100 de ces acides pour la formule



tandis que le corps $C^{54}H^{54}Az^5$ devrait, en se décomposant selon l'équation



prendre une fois et demie plus d'acide. En opérant avec une quantité notable de substance à 84,15 pour 100 de carbone et un excès de HCl en solution alcoolique, puis portant à l'ébullition, précipitant le chlorhydrate formé par addition d'eau (car il est sensiblement insoluble dans l'alcool dilué) et évaporant le liquide filtré à siccité, on n'obtient qu'un résidu insignifiant, ne donnant aucune coloration avec le réactif de Nessler. Avec les doses mises en œuvre, j'aurais dû avoir plus d'un demi-gramme de sel ammoniac. Enfin la base précipitée du chlorhydrate fond à 107° et ne contient aussi que 84 pour 100 de carbone.

Action de la chaleur et de l'oxygène. — Le moyen radical de trancher la question, sans recourir aux expériences précédentes, eût été de doser l'eau par dessiccation dans une étuve chauffée convenablement; malheureusement, ce procédé est impraticable parce que, même avant 100° , l'hydrate d'hydrocinnamide jaunit, s'altère et peut même perdre au delà du poids théorique. Cette difficile déshydratation est à rapprocher de celle de l'amarine qui ne s'effectue que lentement à 105° ; mais on peut la manifester ainsi que les phénomènes concomitants, par l'expérience suivante : on place au fond d'un ballon scellé plein d'air quelques décigrammes d'hydrocinnamide et on le maintient au-dessus d'un bain-marie bouillant pendant

plusieurs heures. La substance fond en partie et jaunit; après le refroidissement, le haut du ballon est constellé de gouttelettes d'eau (non alcalines comme le voudrait un départ de AzH^3); l'analyse du gaz donne la composition suivante :

	I.	II.	Composition de l'air enfermé avant l'exp.
CO^2	0,0	0,0	0,00
O	19,6	19,51	20,85
Az	80,4	80,49	79,15

Il y a donc eu oxydation sans formation d'acide carbonique, la quantité d'oxygène absorbé répondant à 1,5 pour 100 environ du poids de substance employé; de plus, l'air du ballon possède une forte odeur d'essence d'amandes amères, ce qui porte à croire que l'oxydation a porté sur la partie $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}$ du groupe



constitutif de l'hydrocinnamide. Ces phénomènes d'oxydation se produisent également à la température ordinaire : conservé en flacons, l'hydrocinnamide jaunit et possède bientôt l'odeur de l'aldéhyde benzoïque. C'est le côté exposé à la lumière qui s'attaque le plus rapidement.

L'hydrocinnamide déshydraté se dissout très facilement dans le benzène, mais s'en sépare en cristaux jaunes, impurs, dont le point de fusion s'élève jusqu'à 131° . Comme pour l'amarine et l'anisine, la déshydratation élève le point de fusion.

Chaleur de formation. — Ces faits montrent la difficulté de partir du produit anhydre pour la détermination de la chaleur de formation. Aussi ai-je employé l'hydrate, quitte à retrancher de la valeur obtenue $1^{\text{Cal}}, 8$, chiffre trouvé pour le $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ de l'amarine. L'erreur, possible de ce chef, est si minime qu'il est plus légitime de

partir de l'hydrate bien défini que du corps déshydraté qui a pu s'altérer. (En fait, on trouve avec ce dernier environ $\frac{1}{150}$ de moins pour chaleur de combustion moléculaire). L'hydrate a donné, par gramme,

8964^{cal},8 et 8960^{cal},8; en moyenne 8962^{cal},8.

Soit, pour une molécule $C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O = 385^{gr}$,

A vol. const. A press. const.

Chaleur de combustion. . . . 3450^{Cal},68 3453^{Cal},5

d'où, pour chaleurs de formation,

$C^{27} + H^{24} + Az^2 + \frac{1}{2}H^2O \text{ liq.} = C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O \text{ crist.} \quad - 79^{Cal},4$

$C^{27} + H^{24} + Az^2 = C^{27}H^{24}Az^2 \text{ sol. (calculé).} \quad - 81^{Cal},2$

et, par suite, pour l'équation génératrice

$3C^9H^3O \text{ liq.} + 2AzH^3 \text{ diss.} = C^{27}H^{24}Az^2 \text{ sol.}$

$+ 3H^2O \text{ liq.} \dots\dots\dots + 2 \times 24^{Cal},2$

Ce chiffre 24^{Cal},2 mérite toute attention; il dépasse même ceux qui correspondent aux formations similaires de l'amarine, de l'anisine et de la furfurine et *fait rentrer l'hydrocinnamide dans la classe des glyoxalidines*. Sa grandeur suffit à elle seule à expliquer la stabilité de l'hydrocinnamide; il n'y aurait qu'à répéter ce que j'ai dit précédemment à propos de l'amarine. Cela revient à dire que l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde cinnamique engendre du premier coup la base isomérique du véritable hydrocinnamide; celui-ci est inconnu et le nom de *cinnamine* conviendrait mieux pour désigner cette base.

S'il en est ainsi, l'hydrocinnamide doit posséder quelques-unes des propriétés de l'amarine; en effet, j'ai pu préparer des sels, une combinaison avec l'azotate d'argent et enfin le faire réagir sur les éthers halogénés comme on l'avait fait pour l'amarine.

Sels. — M. Peine avait préparé un chlorhydrate



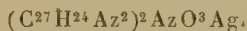
et un chloroplatinate $(C^{27}H^{24}Az^2.HCl)^2PtCl^4$. On prépare facilement d'autres sels en ajoutant à une solution alcoolique tiède d'hydrocinnamide la quantité d'acide correspondant à 1 équivalent : le sel cristallise par le refroidissement. J'ai ainsi obtenu divers sels, tous presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, neutres au tournesol.

Azotate $C^{27}H^{24}Az^2.AzO^3H$. — Aiguilles fondant à 137° après s'être colorées quelques degrés auparavant.

Sulfate $(C^{27}H^{24}Az^2)^2SO^4H^2$. — Analyse : trouvé SO^4H^2 , 11,18 pour 100 au lieu de 11,53. Aiguilles fondant totalement à 195° , après avoir présenté un retrait de 170° à 180° , puis s'être colorées en rouge de 180° à 195° .

Lactate $C^{27}H^{24}Az^2.C^3H^6O^3$. — Analyse : trouvé pour 100 : C, 77,35; H, 6,33; calculé : C, 77,25; H, 6,44. Aiguilles fusibles à 168° . Il est remarquable de voir l'hydrocinnamide donner un lactate cristallisé, alors que l'amarine ne donne qu'un sirop épais que la chaleur du bain-marie dissocie; ce fait semble assigner à l'hydrocinnamide une basicité plus forte que celle de l'amarine, en relation possible avec la plus grande chaleur de réaction dans l'équation génératrice.

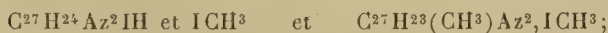
Hydrocinnamidé azotate d'argent



On sait que l'amarine donne avec l'azotate d'argent une combinaison $(C^{27}H^{24}Az^2)^2AzO^3Ag$ soluble dans le chloroforme. Le produit correspondant dérivé de l'hydrocinnamide se prépare très aisément en mêlant les solutions alcooliques des deux constituants; il se précipite une poudre fine qui, après lavages à l'alcool et à l'eau, correspond à la formule ci-dessus. Cette substance est extrê-

mement soluble dans le chloroforme, d'où elle se sépare après évaporation sous forme d'un vernis contenant 11,55 pour 100 d'Ag au lieu de 11,71 calculé. La substance pulvérulente obtenue immédiatement contient généralement un peu plus de métal (12 pour 100); c'est une poudre très faiblement jaune qui s'électrise fortement par la moindre friction, fusible à 162° en un liquide noir, épais.

Action des éthers halogénés. — L'iodure de méthyle ajouté à une solution étherée ou alcoolique d'hydrocinnamide y produit des cristaux aiguillés dont la masse s'accroît lentement, en même temps que l'alcalinité disparaît. Ces cristaux, fusibles à 185°, contiennent 24,14 pour 100 d'iode alors que la formule $C^{27}H^{24}Az^2, ICH^3$ en exige 24,51. Dans les eaux-mères on trouve un iodhydrate visqueux. Il est probable que les cristaux sont un mélange contenant à la fois



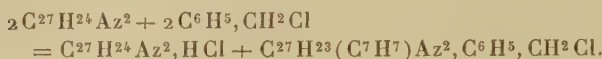
je n'ai pas cherché à approfondir ce point.

Le chlorure de benzyle donne également des cristaux qui, repris par l'alcool, correspondent au chlorhydrate $C^{27}H^{24}Az^2.HCl, 3H^2O$, ainsi que le montrent les résultats suivants relatifs à ce sel et à son chloroplatinate (séché à 100°) :

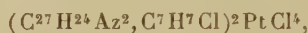
	Trouvé pour 100.	Calculé pour 100.
Eau.....	11,48	11,57
Cl(chlorhyd. déshydraté).	8,39	8,60
Pt(chloropl. sec).....	16,82; 16,66	16,77

Le chlorhydrate sec fondait à 225°; M. Peine avait indiqué 220°-221°, ainsi que la formule à 3 molécules d'eau. Il n'y a donc pas de doute sur la nature des cristaux. Comme conséquence on devrait trouver dans les

eaux-mères le chlorobenzylate de benzylamarine formé en vertu de la réaction



Ces eaux-mères évaporées fournissent un sel visqueux que j'ai transformé en chloroplatinate. Ce dernier a donné 14,98 et 14,71 pour 100 de Pt, chiffre qui correspond plutôt au chloroplatinate du chlorobenzylate

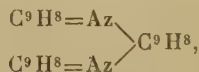


qui contient 14,52 pour 100 de Pt, qu'au chloroplatinate du chlorobenzylate de benzylamarine

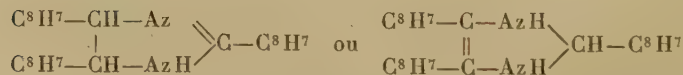


qui n'en contient que 12,73 pour 100. Il est prudent de ne pas se prononcer sur ces produits non cristallisés. Ce qu'il faut retenir de ces réactions, c'est que les éthers halogénés réagissent sur l'hydrocinnamide comme avec une base forte non tertiaire : la réaction s'effectue entre plusieurs molécules comme dans les réactions avec les amines non tertiaires et l'ammoniaque.

En résumé, le corps $C^{54}H^{54}Az^5$ n'existe pas; l'hydrocinnamide est une glyoxalidine, il cristallise avec $\frac{1}{2}H^2O$; sa formule n'est pas



mais



suivant que l'on adopte la formule symétrique ou la formule dissymétrique pour les glyoxalidines. Cela découle des analyses, de sa chaleur de formation, de sa stabilité et de toutes ses autres propriétés.

CHAPITRE V.

SELS DES BASES ISOMÈRES DES HYDRAMIDES.
ACTION DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE SUR LE CHLORHYDRATE
D'AMMONIAQUE.

L'étude thermochimique des sels d'amarine, d'anisine ou d'hydrocinnamide est très difficile, car ces corps sont fort peu solubles dans l'eau, et les bases, sensiblement insolubles. Il me semblait cependant utile de définir exactement la basicité de ces substances; le chlorhydrate de furfurine, qui est relativement soluble, m'a permis de combler cette lacune, dans la mesure du possible, et j'ai profité de cette circonstance pour justifier plus complètement les notions développées plus haut sur la résistance aux acides des bases isomères des hydramides, dont la stabilité contraste avec la facile destruction de ces derniers.

En général, on peut préparer aisément les divers sels en opérant comme je l'ai indiqué pour les sels de l'hydrocinnamide; j'ai préparé ainsi quelques nitrates : le nitrate d'amarine, fusible à 165° , et le nitrate d'anisine, fusible vers 154° en se décomposant.

A la rigueur, pour l'amarine, nous avons déjà un terme de comparaison; j'ai trouvé en effet que l'acide acétique en grand excès dégageait 6^{Cal} , 1 en se combinant à l'amarine solide pour donner l'acétate dissous, dans des conditions où la dissociation est annulée sensiblement; sachant que les chlorures dégagent en général, pour les bases de cet ordre (PbO , ZnO , CuO , etc.) environ 1^{Cal} de plus, on aurait 7^{Cal} pour chaleur de neutralisation de l'amarine solide par HCl dissous pour former le chlorhydrate dissous. Mais ce sont là des conjectures et j'ai préféré étudier complètement le chlorhydrate de furfurine.

J'ai trouvé, vers 16° :

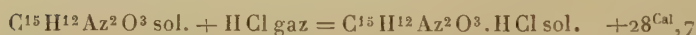
I. Chal. de diss. de $C^{15}H^{12}Az^2O^3HCl$ (5^{lit} et $10^{lit} H^2O$).....	$\overset{Cal}{-4,74}$ et $\overset{Cal}{-4,76}$
II. $C^{15}H^{12}Az^2O^3.HCl$ diss. (10^{lit}) + $KOH(2^{lit})$ = $C^{15}H^{12}Az^2O^3$ crist. + $KCl(12^{lit})$	+7,1
III. $C^{15}H^{12}Az^2O^3$ crist. (12^{lit}) + $HCl(2^{lit})$ = $C^{15}H^{12}Az^2O^3.HCl$ diss. (14^{lit}).....	+6,55

Les $7^{Cal}, 1$ de l'expérience II ne se dégagent pas d'un seul coup; à la précipitation de la furfurine, sous forme amorphe, correspond un dégagement instantané de 7^{Cal} environ, suivi d'un deuxième dégagement de quelques dixièmes de calorie dû à la transformation de la furfurine amorphe en furfurine cristallisée. La somme

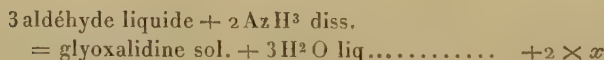
$$6^{Cal}, 55 + 7^{Cal}, 1 = 13^{Cal}, 65$$

s'éloigne peu de $13^{Cal}, 7$, chaleur de saturation de KOH diss. par HCl diss.; ce qui confirme les chiffres trouvés.

De ces données on déduit :



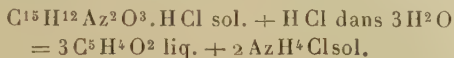
C'est là un résultat qui mérite quelque attention, car il va nous permettre de discuter plus avant la cause de l'impossibilité d'hydrater ces sortes de bases; si l'on écrit l'équation générale de formation des glyoxalidines sous la forme



on a :

Pour l'amarine.....	$x = \overset{Cal}{17,95}$
Pour l'anisine.....	$x = 20,1$
Pour la furfurine.....	$x = 16,7$
Pour l'hydrocinnamide.....	$x = 24,2$

c'est-à-dire x toujours plus grand que la chaleur dégagée dans l'union de l'ammoniaque et des acides dissous; d'où résulte l'impossibilité de retourner aux générateurs par l'action de ces derniers. Un *acide concentré* sera également impuissant, car il faut tenir compte de ce fait expérimental qu'une moitié de l'acide s'unira d'abord à la base pour donner un sel, tandis que l'autre moitié perdra une partie de son énergie en s'unissant aux $3\text{H}^2\text{O}$ nécessaires à la réaction. C'est ainsi que le calcul fait avec la furfurine, où x est le plus faible et dans les conditions les plus favorables à la réaction décomposante, montre qu'il y a une absorption de $8^{\text{Cal}},5$ pour réaliser l'équation suivante :



Ce raisonnement s'appliquerait évidemment à d'autres acides et à d'autres bases, mais il était nécessaire de l'appuyer sur une donnée réelle; c'est pourquoi j'ai tenu au moins à étudier un sel.

Il se trouve d'ailleurs fortement légitimé par les considérations et les expériences suivantes; en renversant l'équation relative au chlorhydrate de furfurine, on aurait, par l'action du furfurol sur le chlorhydrate d'ammoniaque, un dégagement de chaleur de $8^{\text{Cal}},5$.

J'ai précisément effectué cette réaction, non pas avec le furfurol, corps de nature relativement instable, mais avec l'aldéhyde benzoïque : conformément aux prévisions thermochimiques on peut réaliser le déplacement de l'acide chlorhydrique de son sel ammoniacal avec formation de chlorhydrate d'amarine. Voici les conditions où il suffit de se placer pour effectuer cette curieuse réaction :

Du sel ammoniac pulvérisé, délayé dans son poids d'aldéhyde benzoïque, est placé dans un petit ballon chauffé au bain d'huile à 180° - 185° , c'est-à-dire au voisinage du point d'ébullition de l'aldéhyde. Immédiatement, on voit

de l'eau se condenser sur le col du ballon et un gaz fumant, acide, se dégager, gaz qui précipite le nitrate d'argent et n'est autre que du gaz chlorhydrique que la dose d'eau formée est impuissante à dissoudre complètement; on peut, d'ailleurs, conduire ce gaz sur une cuve à mercure, le recueillir et constater sa nature. On pourrait objecter que le chlorhydrate d'ammoniaque s'est dissocié, et qu'en réalité cette réaction reviendrait à celle de l'ammoniaque sur l'aldéhyde benzoïque à haute température, condition où il se ferait de l'amarine; pour répondre à cette objection, j'ai constaté que dans un ballon semblable au premier, placé à côté de lui, mais ne contenant que du sel ammoniac, une baguette mouillée d'azotate d'argent approchée très près du sel ne donne lieu à la formation d'aucune trace de chlorure d'argent. Il est donc légitime d'attribuer entièrement à l'aldéhyde l'action décomposante.

Il est extrêmement facile d'extraire le chlorhydrate d'amarine formé: on essore à la trompe les produits ayant réagi, et on lave au chloroforme le sel resté sur le tampon, afin d'enlever l'excès d'aldéhyde. Le sel blanc obtenu est alors dissous dans beaucoup d'eau bouillante; par le refroidissement il se dépose des cristaux de chlorhydrate d'amarine qu'on dissout dans l'alcool nécessaire; la solution alcoolique additionnée d'éther dépose du chlorhydrate d'amarine pur.

Analyse.

			Calculé pour C ²¹ H ¹⁸ Az ² , HCl.
	Trouvé.		
Substance.....	0,2525	»	»
AgCl.	0,1064	»	»
Cl pour 100....	»	10,42	10,61

Dans une autre expérience, je me suis contenté d'épuiser à l'eau bouillante les produits de la réaction; par refroi-

dissement il s'est déposé des cristaux de chlorhydrate d'amarine souillés d'aldéhyde et d'acide benzoïque (ce dernier provient de l'oxydation à l'air de la solution aqueuse d'aldéhyde). Les cristaux lavés à l'éther pour enlever les deux impuretés, puis dissous dans l'alcool et additionnés de chlorure de platine ont donné de jolies aiguilles de chloroplatinate d'amarine parfaitement cristallisées; voici les résultats analytiques :

		Calculé
		pour
	Trouvé. (C ²¹ H ¹⁸ Az ² H Cl) ² Pt Cl ⁴ .	
Substance.	0,2762	
Pt.....	0,0530	Pt pour 100. 19, 19 19,38

Le rendement atteint facilement 1^{er} d'amarine en chauffant pendant huit heures 25^{gr} de chacun des corps réagissants. On s'explique le faible rendement par ce fait que le chlorhydrate d'amarine formé encroûte le chlorhydrate d'ammoniaque et l'empêche de réagir. Je suis convaincu qu'il ne se fait aucune autre base que l'amarine.

C'est là une remarquable vérification des données thermochimiques, conduisant à cette expérience-intéressante du déplacement d'un acide fort par un aldéhyde.

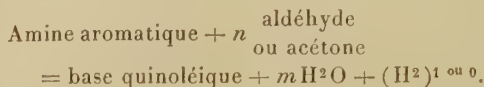
TROISIÈME PARTIE.

CHAPITRE I.

BASES QUINOLÉIQUES.

Les bases quinoléiques se préparent, en général, par l'action d'un aldéhyde, d'un acétone, ou de toute autre substance pouvant donner naissance à ces deux fonctions,

sur une amine aromatique primaire; l'équation génératrice peut s'écrire de la façon suivante :



L'hydrogène ne se dégage jamais : il réagit, soit sur la base quinoléique pour former un hydrure, soit sur le corps aldéhydique ou acétonique. De plus, tandis que dans les réactions précédemment étudiées l'élimination d'eau se faisait rigoureusement entre la fonction aldéhydique et la fonction azotée, dans la formation des bases quinoléiques, l'élimination d'eau peut porter non seulement sur l'hydrogène ammoniacal, mais encore sur de l'hydrogène attaché à du carbone.

Je me suis, conformément aux idées développées dans l'introduction, attaché à l'étude de cette réaction au point de vue thermochimique, et je me suis adressé à cet effet aux quinoléines ordinaire et iso, à la quinaldine, qui est l' α -méthylquinoléine, et à leurs tétrahydrures. J'ai également étudié les chlorhydrates de ces bases. J'ai dû, pour la commodité du sujet, faire deux Chapitres, l'un consacré aux bases quinoléiques, l'autre à l'isoquinoléine et à son hydrure.

Quinoléine $\text{C}^9\text{H}^7\text{Az}$. — J'ai étudié la base extraite du goudron et la base synthétique.

La quinoléine du goudron, rectifiée soigneusement, bouillait à 237° fixe; elle a dégagé par gramme

$$8701^{\text{cal}}, 7; \quad 8684^{\text{cal}}, 6; \quad 8707^{\text{cal}}, 3.$$

La quinoléine synthétique parfaitement pure bouillait à 236° ; elle a dégagé par gramme $8707^{\text{cal}}, 7$.

La presque identité de tous ces chiffres montre que la base du goudron avait été suffisamment bien rectifiée. Je prendrai, pour chaleur de combustion, la moyenne des

chiffres, soit $8700^{\text{cal}},3$, ce qui donne :

Chaleur de combustion à vol. const.....	$1122,3^{\text{Cal}}$
» à pression const...	$1123,0$

d'où, pour chaleur de formation :

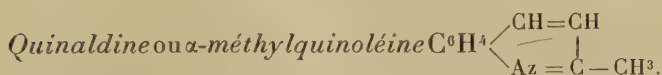


Tétrahydroquinoléine $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{Az}$. — Point d'ébullition fixe à 248° sous 755^{mm} ; s'est solidifiée quelques jours après. Elle a donné pour chaleur de combustion de 1^{er} , sous forme liquide :

$9221^{\text{cal}},1$, $9234^{\text{cal}},7$, $9210^{\text{cal}},0$, $9223^{\text{cal}},4$; moyenne $9222^{\text{cal}},3$,

soit, pour 1 mol. = 133^{er} à l'état liquide :

Chaleur de combustion à volume constant....	$1226,56^{\text{Cal}}$
» à pression constante..	$1227,8$
Chaleur de formation.....	$+ 0,4$



— Formée par l'action du paraldehyde sur l'aniline en milieu chlorhydrique. Dépouillée le plus possible des portions supérieures, c'est-à-dire des hydrures qui prennent naissance en même temps dans la réaction formatrice, la quinaldine employée bouillait à 246° - 248° ; son analyse et celle de son chlorhydrate ont fourni des chiffres très bons à l'analyse; le chlorhydrate, entre autres, ne se colorait pas en vert par l'action de l'azotate d'argent en présence d'acide azotique (on sait que les oxydants colorent les hydroquinoléines en vert). Elle a donné par gramme :

$8990^{\text{cal}},4$, $8991^{\text{cal}},0$ et $9003^{\text{cal}},3$; en moyenne $8994^{\text{cal}},9$,

M. D.

10

soit, pour 1 mol. = 143^{gr}, à l'état liquide :

Chaleur de combustion à volume constant....	1286,27 ^{Cal}
» à pression constante...	1287,25
Chaleur de formation.....	-33,75



Bouillant à 253°; l'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Calculé pour 100.
C	81,55	81,63
H	8,82	8,84

Sa combustion a dégagé par gramme :

$$9403^{cal},1 \quad \text{et} \quad 9380^{cal},0, \quad \text{en moyenne } 9391^{cal},6;$$

d'où l'on déduit, pour 1 molécule $C^{10}H^{13}Az$ liq. = 147^{gr} :

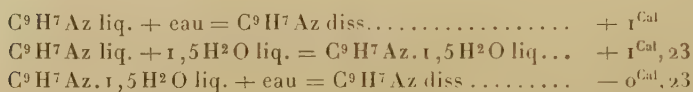
Chaleur de combustion à volume constant....	1380,56 ^{Cal}
» à pression constante...	1382,1
Chaleur de formation.....	+ 9,4

Chlorhydrates. — La quinoléine absorbe l'eau dans la proportion de 1,5 H²O pour C⁹H⁷Az; elle se dissout dans l'eau dans la proportion de 6 pour 1000 environ; j'ai mesuré, non seulement la chaleur de saturation de la quinoléine liquide par HCl, mais aussi celle de son hydrate et de sa solution aqueuse. Le Tableau suivant résume ces expériences, ainsi que celles relatives aux trois autres bases; chacun des chiffres est la moyenne, concordant à 0^{Cal},1 près, de deux ou trois déterminations faites à 10°. J'y ai joint, à titre de comparaison, les données relatives à l'aniline.

Noms des bases.	Chaleurs de formation des sels.						Chaleur de dissolution des chlorhydrates (1 mol. = 4 ¹¹).
	Base liquide.						
	HCl dissous.		Sel dissous.		HCl gazeux.		
	1 HCl = 4 ¹¹ .	Cal	2 HCl = 6 ¹¹ .	Cal	Sel solide.	Tout dissous.	
Quinoléine { anhydre.....	6,46	Cal	6,58	Cal	26,80	Cal	
{ hydratée 1,5 H ² O.....	5,23	»	»	»	»	5,46	
Hydroquinoléine.....	7,15		7,25		28,05	»	
Quinaldine.....	8,80		8,85		28,10	»	
Hydroquinaldine.....	8,45		8,50		27,85	»	
Aniline (à 10°).....	7,44		8,34		27,57	7,44	

Si l'on compare les données relatives aux divers sels, on constate le plus grand parallélisme avec le chlorhydrate d'aniline. Si les chaleurs de saturation des bases liquides par HCl dissous diffèrent quelque peu, la troisième colonne, au contraire, contient des chiffres presque égaux. L'addition d'un deuxième HCl ne produit avec les bases quinoléiques qu'un effet insignifiant dont la valeur absolue n'est pas déterminable rigoureusement; les anilines donnent le plus souvent un dégagement de chaleur supplémentaire considérable.

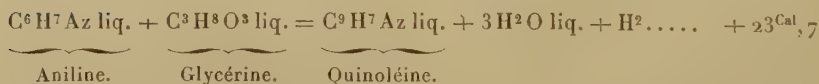
En ce qui concerne la quinoléine qui, seule, a été étudiée dans ses rapports avec l'eau, on tire des nombres précédents :



La valeur absolue de ce dernier chiffre ne saurait être garantie, mais son signe me paraît certain; quant à l'hydrate, sa faible chaleur de formation répond bien à son instabilité : la chaleur de la main suffit à le troubler.

Examinons maintenant quelques réactions calculables relatives aux synthèses des bases quinoléiques.

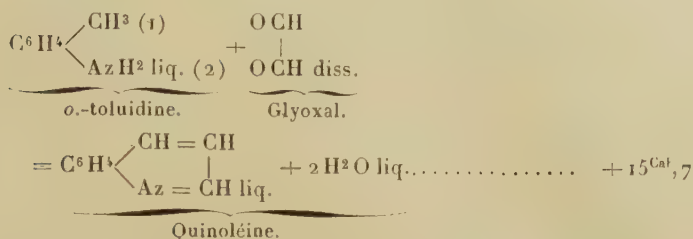
En formulant la synthèse de la quinoléine par la méthode de Skraup, on a :



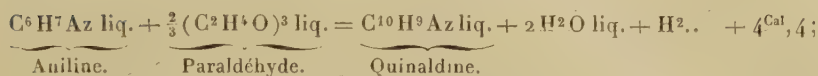
On peut négliger l'action de l'acide sulfurique en tant qu'acide, car la chaleur de formation du sel quinoléique serait voisine de celle du sel d'aniline.

La synthèse au moyen de l'*o.*-toluidine et du glyoxal

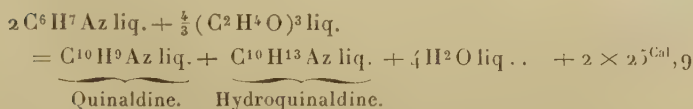
donne :



Enfin, la synthèse de la quinaldine donne :



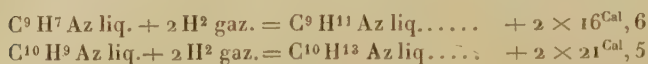
mais, si l'on tient compte de ce fait réel que l'hydrogène ne se dégage pas, mais se fixe sur la quinaldine, on aura :



et ainsi de suite; on pourrait multiplier les exemples. Ce qu'il importe de retenir, c'est qu'il se produit, dans tous les cas, un dégagement de chaleur considérable, comparable, pour chaque molécule d'amine entrée en jeu, à celui qui se produit dans la formation des glyoxalidines et à propos duquel on pourrait reproduire les arguments que j'ai développés sur l'impossibilité d'hydrater ces bases, impossibilité qui apparaîtra encore ici plus absolue si l'on observe que la présence d'acides ne modifie pas d'une manière sensible la chaleur dégagée, puisque la chaleur de saturation de l'aniline génératrice est fort voisine de celle des bases quinoléiques; cette valeur est bien plus rapprochée que celle de l'ammoniaque et des glyoxalidines et se trouve même surpassée avec les quinaldines. D'autre part, si l'on considère que c'est l'eau for-

mée qui emporte toute la chaleur dégagée, on s'expliquera la petitesse des chaleurs de formation des bases quinoléiques, leur polymérisation possible, leur aptitude à donner des produits d'addition, et, en quelque sorte, leur rôle de radical.

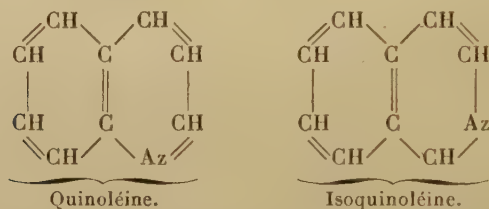
En particulier, la fixation de l'hydrogène est passablement exothermique; on a



CHAPITRE II.

ISOQUINOLÉINE ET TÉTRAHYDROISOQUINOLÉINE.

L'union du noyau benzénique et du noyau pyridique, pour former la base $\text{C}^9 \text{H}^7 \text{Az}$, peut s'effectuer de deux manières et engendrer deux isomères : la quinoléine et l'isoquinoléine :



Il était intéressant de s'assurer si les analogies ou les différences chimiques constatées entre les deux corps et leurs hydrures pourraient être perçues par les méthodes calorimétriques.

Je suis parti d'un échantillon d'isoquinoléine parfaitement pure, magnifiquement cristallisée, fusible à 23° , bouillant à 243° sans variation. Après en avoir prélevé la dose nécessaire à la combustion calorimétrique, j'ai effectué les opérations suivantes : dissolution à 22° dans HCl (1 molécule = 4^{lit}), l'isoquinoléine étant prise sous les

formes solide, surfondue et hydratée ($2\text{H}^2\text{O}$); les diverses solutions évaporées ont fourni le chlorhydrate solide, dont on a pris la chaleur de dissolution, toujours vers 22° ; ces solutions ont servi à étudier l'action d'un deuxième HCl et le déplacement de la base par la potasse. L'hydrogénation a été faite par Na et $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$; l'hydrure a été séparé sous forme de combinaison sulfocarbonique $\text{CS}^2(\text{C}^9\text{H}^{11}\text{Az})^2$, laquelle, décomposée par HCl, a donné du premier jet le chlorhydrate $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{Az}.\text{HCl}$, fusible à 197° . Il était alors facile d'ordonner méthodiquement l'ordre des réactions nécessaires à l'étude du tétrahydrure.

Beilstein (*Handbuch der Chemie*) indique que l'isoquinoléine attire l'acide carbonique de l'air; il est vrai que l'isoquinoléine solide, abandonnée à l'air, se liquéfie bientôt complètement, mais c'est parce qu'elle est hygroscopique, comme la quinoléine; saturée d'eau, elle en prend 2 molécules à 10° , mais la moindre élévation de température trouble cet hydrate liquide, fait en relation immédiate avec sa faible chaleur de formation; elle se dissout dans l'eau à raison de $5^{\text{gr}},5$ par litre; cette solution vire nettement au méthylorange; cette observation s'étend aux quinoléines et à leurs hydrures. Au contraire, la tétrahydroisoquinoléine est une base forte attirant réellement l'acide carbonique de l'air, et faisant virer le tournesol rouge, *a fortiori*, le méthylorange.

Isoquinoléine $\text{C}^9\text{H}^7\text{Az}$. — Chaleur de combustion par gramme à l'état solide :

$$8701^{\text{cal}},2 \text{ et } 8710^{\text{cal}},0; \text{ moyenne } 8705^{\text{cal}},6.$$

Chaleur de combustion moléculaire à volume const...	1123^{Cal}
» » » à pression const..	$1123^{\text{Cal}},7$

d'où, pour chaleur de formation :

$$\text{C}^9 + \text{H}^7 + \text{Az} = \text{C}^9\text{H}^7\text{Az sol} \dots\dots\dots - 33^{\text{Cal}},5$$

Hydroisoquinoléine $C^9H^{11}Az$. — Sa combustion a dégagé par gramme

9129^{cal},4 et 9122^{cal},5; moyenne 9125^{cal},95;

soit, pour $C^9H^{11}Az_{liq.} = 133^{gr}$:

Chaleur de combustion à volume constant.....	1213 ^{cal} ,75
» » à pression constante...	1215 ^{cal} ,0

et, pour chaleur de formation :



Sels. — Je n'ai étudié que les chlorhydrates; je joins, à titre de comparaison, les données correspondantes relatives à la benzylamine, à son isomère la méthylaniline et enfin à l'hydroquinoléine :

Chaleur de formation.						Chaleur de dissolution du chlorhydrate (1 mol. = 4 ¹³).	
Bases.							
Nom et état de la base.	H Cl dissous. Sel dissous.			H Cl gazeux.			Tout dissous.
	H Cl = 4 ¹³ .	Cal	2 H Cl = 6 ¹³ .	Cal	Sel solide.		
Isoquinoléine { liquide..... solide..... hydratée.....		6,35	Cal \ 6,40	Cal 27,00	Cal 25,66	Cal — 3,25	
		5,01	»	»	»	»	
		5,41	»	»	»	»	
Hydroisoquinoléine liq.....		12,93	»	34,29		9,92	
Benzylamine liq.....		15,46	»	36,69		12,90	
Méthylaniline liq.....		6,90	8,20	24,30 + D		»	
Hydroquinoléine liq.....		7,15	7,25	28,05		»	

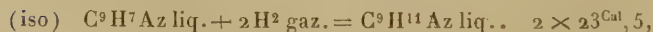
De ces données on tire d'abord, pour chaleur de fusion approchée de l'isoquinoléine, abstraction faite de la différence inconnue due aux chaleurs spécifiques à l'état liquide et à l'état solide : — $F = 1^{\text{Cal}}, 34$ et pour chaleur d'hydratation $0^{\text{Cal}}, 94$; pour chaleur de dissolution de l'hydroisoquinoléine + 3^{Cal} , valeur que j'ai retrouvée par une détermination directe.

Le déplacement de l'isoquinoléine dans son chlorhydrate par la potasse a donné, à 20° , 8^{Cal} ; si l'isoquinoléine était déplacée à l'état anhydre, on aurait $13,6 - 6,35 = 7^{\text{Cal}}, 25$; cette opération montre que la base est bien déplacée sous forme d'hydrate; la valeur calculée serait

$$+ 13,6 - 5,41 = 8^{\text{Cal}}, 2;$$

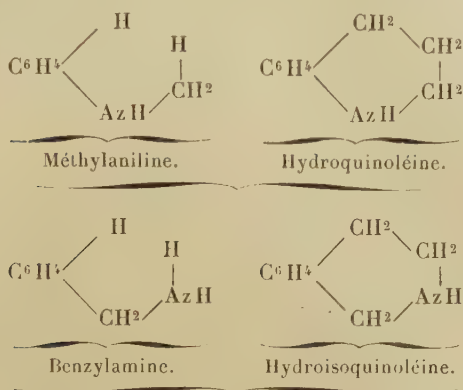
le faible écart avec l'expérience vient probablement de ce fait que l'hydrate se dissout partiellement en absorbant de la chaleur (comme pour la quinoléine).

Nous pouvons encore tirer d'autres conséquences; pour la chaleur de formation de l'isoquinoléine liquide, on a — $33,5 - 1,34 = -34^{\text{Cal}}, 84$, nombre fort voisin de celui obtenu pour la quinoléine ($-32^{\text{Cal}}, 8$); le parallélisme existe également dans les sels; par contre, l'hydrogénation dégage sensiblement plus de chaleur :



au lieu de $2 \times 16^{\text{Cal}}, 6$; mais c'est surtout dans les sels que se manifeste une profonde divergence entre les hydrures des deux bases. Tandis que l'hydroquinoléine se rapproche tout à fait des anilines, l'hydroisoquinoléine montre d'étroites affinités avec les bases fortes comme la benzylamine. Ce sont des résultats très importants que l'on peut faire apparaître en comparant les formules de l'hydroquinoléine et de la méthylamine, d'une part, et celles de l'hy-

droquinoléine et de la benzylamine, d'autre part :



La différence entre les deux termes de chaque groupe réside dans la substitution de $-\text{CH}^2-\text{CH}^2$ à $-\text{H}, \text{H}-$; les premiers sont des anilines substituées et en possèdent la basicité faible; les seconds sont des benzylamines, bases fortes.

De plus, de même que la chaleur de formation de la benzylamine (+ 2,0) dépasse celle de la méthylaniline (— 3,4), de même celle de l'hydroisoquinoléine (+ 13,2) surpasse celle de l'hydroquinoléine (+ 0,4).

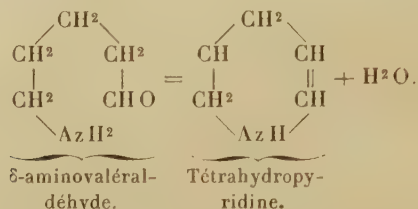
Ces résultats montrent jusqu'à quel point il est possible d'utiliser les données thermochimiques pour l'étude des fonctions des corps.

CHAPITRE III.

BASES PYRIDIQUES.

Les liens qui rattachent les bases pyridiques aux dérivés ammoniacaux des aldéhydes sont extrêmement nombreux, mais je me suis ici borné à étudier les dérivés de la pyridine elle-même; ces premiers termes offrent peu de synthèses directes que l'on puisse considérer comme ré-

sultant du conflit unique d'une fonction aldéhyde et d'une fonction azotée, mais il en existe une, d'ailleurs extrêmement importante, car elle constitue en même temps le lien qui unit la série grasse à la série pyridique : c'est la synthèse de la tétrahydropyridine ou pipéridéine par le δ -aminovaléraldéhyde



Malheureusement, la pipéridéine n'existe stable que sous une forme polymérisée $(\text{C}^5\text{H}^9\text{Az})^2$; néanmoins, j'ai cru devoir aborder la question pour jeter un premier aperçu sur les relations thermochimiques qui existent dans cette série. A cet effet, j'ai étudié les corps suivants : pyridine, pipéridine, chloropipéridine, pipéridéine, δ -aminovaléraldéhyde.

Pyridine $\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$. — Cette base avait déjà été étudiée par M. Thomsen qui l'avait brûlée sous forme gazeuse. Je me suis permis de refaire cette étude en la brûlant sous forme liquide, puis déterminant ensuite sa chaleur de volatilisation et sa chaleur spécifique.

J'ai trouvé :

{	Chaleur spécifique moyenne entre 16° et 96°-98°.....	^{cal} 0,4235
	» moléculaire.....	33,5
{	Chaleur de volatilisation par gramme.....	108 ^{cal} ,5
	» moléculaire.....	8 ^{cal} ,57
{	Chaleur de combustion à l'état liquide à vol. constant.	664 ^{cal} ,68
	» » press. const.	665,1
{	Chaleur de formation à l'état liquide.....	-21,1

et par suite, pour chaleur de formation à l'état gazeux



On déduit de là, pour chaleur de combustion à l'état gazeux à pression constante, $673^{\text{Cal}},7$; Thomsen avait indiqué $675^{\text{Cal}},1$.

Pipéridine $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Az}$. — Elle avait été également brûlée par M. Thomsen à l'état gazeux. J'ai obtenu les résultats suivants :

{ Chaleur spécifique entre 17° et 94° - 97°	$6^{\text{Cal}},519$
{ » moléculaire.....	$44^{\text{Cal}},11$
{ Chaleur de volatilisation à 106° par gramme.....	$92^{\text{Cal}},8$
{ » moléculaire.....	$7^{\text{Cal}},9$
{ Chaleur de combustion moléculaire à l'état liquide	
à volume constant.....	$825^{\text{Cal}},21$
{ Chaleur de combustion moléculaire à l'état liquide à	
pression constante.....	$826^{\text{Cal}},5$
{ Chaleur de formation à l'état liquide.....	$+24^{\text{Cal}},5$

et, par suite, pour chaleur de formation à l'état gazeux



et pour chaleur de combustion sous ce même état, $834^{\text{Cal}},4$; M. Thomsen a indiqué $833^{\text{Cal}},8$.

Chloropipéridine $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{AzCl}$. — Ce corps est le point de départ de la préparation de la tétrahydropipéridine $\text{C}^5\text{H}^9\text{Az}$; Lellmann et Geller⁽¹⁾ ont conseillé comme très avantageux de le préparer en ajoutant à une solution bouillante de chlorure de chaux la pipéridine étendue de 1 volume d'eau. C'est là un fort mauvais procédé, car la chaleur altère rapidement le chlorure et le rend impropre à la chloruration; j'ai observé que si l'on mêlait simplement à froid le chlorure de chaux avec la pipéridine on déplaçait la chaux sous forme d'un hydrate qui englobe les gouttelettes de chloropipéridine formée; et, en effet, l'addition d'une quantité d'acide acétique correspondant à la

(¹) *Berichte*, t. XXI, p. 1922.

pipéridine met aussitôt en liberté la chloropipéridine qui s'est formée en quantité théorique :



Cela est si vrai qu'il suffit d'employer les hypochlorites de soude ou de potasse concentrés du commerce pour obtenir instantanément la chloropipéridine en dose théorique ; la majeure partie vient surnager sous forme d'une huile à odeur suffocante ; le reste s'extrait facilement avec un peu d'éther. Ceci montre que dans cette réaction la soude ou la potasse sont déplacées



Le corps formé est d'ailleurs identique à celui décrit par Lellmann :

Point d'ébullition observé.....	58° sous 39 ^{mm}
»	55° sous 30 ^{mm}
» (d'après Lellmann).	52° sous 25 ^{mm}
	Calculé
	pour
Trouvé.	C ⁵ H ¹⁰ AzCl.
Cl pour 100.....	29,70 29,79

J'ai déterminé la densité de la chloropipéridine, et trouvé :

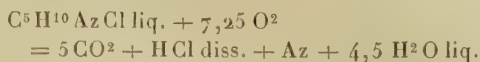
$$D_4^{20} = 1,0667, \quad D_4^{17} = 1,0517.$$

Conservé pendant plusieurs mois, il se transforme en chlorhydrate de pipéridine, d'une part, pendant que, d'autre part, il se forme un chlorhydrate d'une base noire peu soluble dans l'eau, quoique déliquescente, et contenant beaucoup moins d'hydrogène que la substance primitive, ce qui doit être, puisque le chlorhydrate de pipéridine C⁵H¹¹Az.HCl contient H² de plus que la chloropipéridine.

Sa combustion a dégagé par gramme :

6606^{cal},2, 6623^{cal},3, 6593^{cal},8; en moyenne : 6607^{cal},8;

d'où l'on déduit, pour la combustion, d'après l'équation suivante :

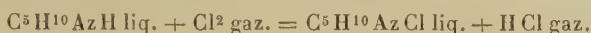


Chaleur de combustion à vol. const.....	789,6 ^{Cal}
» » à press. const.....	790,6

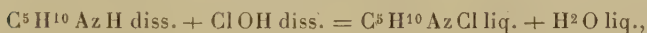
et pour chaleur de formation :



soit, 28^{Cal},3 pour chaleur de substitution de Cl à H dans AzH, d'après l'équation



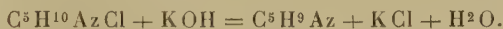
C'est la valeur moyenne de la chaleur de substitution du chlore à l'hydrogène dans la plupart des corps. Quant à l'équation réelle de formation :



elle dégage 71^{Cal},7, valeur très grande qui explique parfaitement le déplacement de l'alcali, lequel ne dégage que 9^{Cal},6 pour se combiner à Cl OH dissous.

Pipéridéine C⁵ H⁹ Az, mieux *dipipéridéine* (C⁵ H⁹ Az)².

— Ce corps s'obtient facilement par l'action de la potasse alcoolique sur le corps précédent :



On chasse l'alcool, on reprend le résidu par l'éther et l'on distille dans le vide à feu nu; on obtient ainsi du premier coup une base distillant à 220°-222°, sous 36^{mm} de Hg, à 218°, sous 32^{mm}. Le liquide distillé ne tarde pas à se solidifier en cristaux magnifiques qu'on lave à l'alcool.

Ils sont purs et fondent à 61° . Leur analyse m'a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	71,95	72,28
H » 	11,00	10,89

Il résulte des recherches de Lellmann et Schwaderer ⁽¹⁾ que ce corps est un polymère de formule $(C^5H^9Az)^2$.

La combustion calorimétrique a dégagé par gramme :

$$9236^{\text{cal}}, 9237^{\text{cal}}, 7 \text{ et } 9226^{\text{cal}}, 5; \text{ moyenne : } 9233^{\text{cal}}, 4;$$

d'où, pour 1 molécule simple $= 83^{\text{gr}}$:

	A vol. const.	A press. const.
Chaleur de combustion.....	$766^{\text{Cal}}, 37$	$767^{\text{Cal}}, 4$

et, pour chaleur de formation d'une molécule double $= 166^{\text{gr}}$:

$$2(C^5 + H^9 + Az) = (C^5H^9Az)^2 \text{ sol } \dots + 2 \times 14^{\text{Cal}}, 6$$

δ -Aminoaléaldéhyde $C^5H^{11}AzO$. — J'ai préparé ce corps d'après les indications précises de Wolfenstein ⁽²⁾. Je l'ai obtenu en cristaux fondant à 39° et donnant l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	59,50	59,45
H » 	11,10	10,89

Sa combustion dans la bombe a dégagé par gramme :

$$7958^{\text{cal}}, 6, 7992^{\text{cal}}, 8; \text{ en moyenne : } 7975^{\text{cal}}, 7;$$

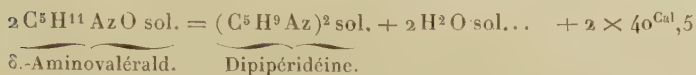
soit pour $C^5H^{11}AzO = 101^{\text{gr}}$:

Chaleur de combustion à vol. const..	$805,55^{\text{Cal}}$
» » à pr. const..	$806,55$
Chaleur de formation à l'état solide.	$+ 44,45$

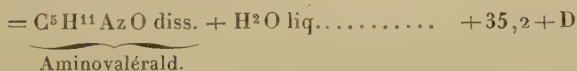
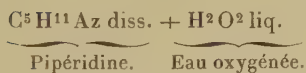
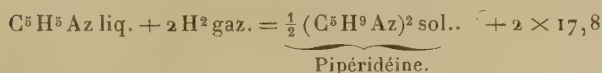
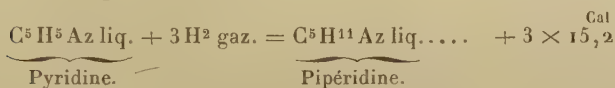
⁽¹⁾ *Berichte*, t. XXII, p. 1318.

⁽²⁾ *Berichte*, t. XXV, p. 2777; 1892.

Tels sont les résultats dans cette série. Le plus important est le suivant :



Cette valeur est extrêmement grande et nous explique pourquoi ces corps pyridiques sont si stables; il est vrai qu'il s'agit ici d'un cas exceptionnel; il faudrait retrancher de $40^{\text{Cal}},5$ la valeur inconnue de la chaleur de transformation de $2 \text{C}^5\text{H}^9\text{Az}$ en $(\text{C}^5\text{H}^9\text{Az})^2$; mais, même en supposant cette valeur égale, par exemple, à celle de la polymérisation de l'amylène en diamylène, soit $11^{\text{Cal}},8$, il resterait encore un chiffre très fort, analogue à ceux que nous avons trouvés dans la série quinoléique et susceptible des mêmes déductions. L'hydrogénation de la pyridine et l'oxydation de la pipéridine sont des réactions exothermiques :



Comme pour la quinoléine, la chaleur de formation de la pyridine est faible et négative.

CONCLUSIONS.

Les diverses fonctions que l'on peut dériver de l'équation générale de réaction des aldéhydes sur l'ammoniaque et les amines ont donc été ainsi examinées successive-

ment; après chaque corps, j'ai indiqué les conséquences déduites de son étude thermique. C'est ici la place de jeter un coup d'œil sur l'ensemble.

I. L'étude thermochimique donne pour chaleur d'union des aldéhydes liquides avec l'ammoniaque dissoute un chiffre inférieur à 13^{Cal} , 7 pour les aldéhydes benzoïque, anisique, pyromucique, ainsi que pour l'aldéhyde ordinaire. D'où il résulte qu'un acide dissous tel que HCl qui dégage 13^{Cal} , 7 en s'unissant à l'ammoniaque dissoute pourra décomposer ces diverses combinaisons : cela a lieu sans exception; en outre, la valeur trouvée pour les hydramides est généralement supérieure à celle qui correspond à l'action de l'acide carbonique, de sorte que ces corps ne se décomposent que fort peu à l'air; toutefois, il paraît y avoir un commencement de décomposition attestée par l'odeur du produit.

II. Si l'on écrit la même équation pour les bases isomères des hydramides on obtient un chiffre supérieur ou égal à 17^{Cal} , lequel exclut toute possibilité de décomposition de ces bases ou glyoxalidines par les acides dissous. L'étude thermochimique de leurs sels montre que cette propriété doit subsister en présence des acides très concentrés. L'étude thermochimique de l'hydrocinnamide que l'on avait jusque-là placé dans le groupe des hydramides m'a permis de le ranger dans la classe des glyoxalidines; j'ai vérifié par plusieurs expériences qu'il en possède les propriétés. De plus, une conséquence curieuse, directe, des données thermiques m'a permis d'établir expérimentalement que l'aldéhyde benzoïque déplace à chaud l'acide chlorhydrique de son sel ammoniacal, résultat peu attendu, mais conforme aux lois thermochimiques.

III. Pour les bases quinoléiques et pyridiques on trouve que l'élimination de l'eau dégage 15^{Cal} , 30^{Cal} , 40^{Cal} , et comme la nouvelle substance possède en général une basicité voisine de celle de l'amine génératrice, ces dégagements de chaleur subsistent à peine modifiés, que la réaction ait

lieu en milieu neutre ou acide et que les sels soient solides ou dissous. Il en résulte que par aucun moyen on ne saurait détruire ces corps par voie d'hydratation, du moins, pour retourner à leurs générateurs. Là est la clef de leur stabilité. En outre, leur faible chaleur de formation à partir des éléments en fait des substances éminemment propres à jouer le rôle de corps incomplets, susceptibles d'addition, de polymérisation, etc. J'ai aussi signalé les différences qui existent entre la série hydroquinoléique et la série hydroisoquinoléique.

IV. La formation de l'hexaméthylène-amine dans l'état dissous dégage $16^{\text{Cal}},6$ pour chaque molécule d'ammoniaque. Elle tient le milieu entre un hydramide et une glyoxalidine; en fait, comme ces dernières, elle donne des sels, mais, comme les premiers, elle se décompose par les acides. Mais, tandis que les hydramides sont décomposés sans équilibre, l'hexaméthylène-amine donne lieu à des réactions de partage avec les acides; car l'aldéhyde formique décompose les sels ammoniacaux.

Ce point a été l'objet d'expériences variées qui ont montré que la base retient alors CH^2O en plus.

J'ai fait les expériences nécessaires pour définir à quelles obligations principales doit obéir la formule de ce corps et en ai proposé provisoirement une nouvelle: action de la chaleur, hydrogénation, dérivés sulfurés, etc.

De l'étude de ses sels d'ammonium, j'ai tiré une nouvelle méthode de préparation des amines primaires.

V. L'étude de l'hexaméthylène-amine a ajouté à son importance en me permettant d'étudier à fond les propriétés fondamentales de l'aldéhyde formique qui étaient auparavant assez obscures.

Ce sont là des faits qui ressortent surtout de l'étude thermique et font apparaître la profonde différence qui existe dans l'élimination de l'eau entre les aldéhydes et les corps azotés et l'élimination de l'eau dans d'autres fonctions organiques: passage des sels ammoniacaux aux

nitriles, formation des éthers et autres où elle se fait le plus souvent avec absorption de chaleur et est susceptible d'être facilement renversée.

J'ai eu à étudier nombre de points purement chimiques. Voici les principaux résultats de cet ordre :

VI. *Corps nouveaux.* — 1^o Dérivés de l'hexaméthylène-amine : hydrate, sulfate hydraté, phosphate, iodamylate, iodallylate, chlorobenzylate; combinaisons sous formes de sels doubles, chloromercurates, iodomercurates, combinaisons argentiques; thialdines.

2^o Dérivés de l'aldéhyde formique : définition plus exacte du trioxyméthylène et du paraformaldéhyde grâce à une étude méthodique de l'action de la potasse; action de l'eau; rôle méthylant de l'aldéhyde formique; nouveaux sels doubles intéressants fournis par l'action des sels ammoniacaux; action du sulfhydrate d'ammoniaque qui a conduit aux corps $(\text{CH}^2)^5\text{Az}^2\text{S}^2$ et $(\text{CH}^2)^6\text{Az}^2\text{S}^6$.

3^o Dérivés de l'aldéhydate d'ammoniaque : éthylidène-imine et son picrate; cette étude conduit à la formule vraie de l'aldéhydate.

4^o Dérivés des hydramides et bases isomères : non-existence de l'amarine allotropique; existence d'hydrates d'amarine, d'anisine et d'hydrocinnamide; non-existence du composé $\text{C}^{54}\text{H}^{54}\text{Az}^5$; sels d'hydrocinnamide; combinaison de l'hydrocinnamide avec l'azotate d'argent.

5^o Dérivés quinoléiques et pyridiques : ici l'étude a été surtout thermochimique; obtention facile et instantanée de la chloropipéridine par l'emploi d'un hypochlorite alcalin à froid.

VII. Les déterminations thermochimiques que renferme mon travail se rapportent à plusieurs ordres : chaleurs de formation par les éléments; chaleurs de formation d'après les réactions génératrices; chaleurs de formation des sels au moyen des bases et des principaux acides, et enfin chaleurs de formation de quelques hydrates. Je résume ces données sous forme de Tableaux.

I. — CHALEURS DE FORMATION PAR LES ÉLÉMENTS.

Substance.	Formule.	Chaleur de formation.				État.	Chaleur de combustion à press. const.
		Gaz.	Liquide.	Solide.	Dissous.		
		Cal	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
		+23,4	»	»	+40,4	»	»
Aldéhyde formique.....	CH_2O	»	»	$n(40,4)$	»	sol.	$n.122,9$
Trioxyméthylène.....	$(\text{CH}_2\text{O})^n$	»	»	$x(42,5)$	»	sol.	$x.120,8$
Paraformaldéhyde.....	$(\text{CH}_2\text{O})^x\text{H}^2\text{O}$	»	»	»	»	liq.	967,3
Ald. anisique.....	$\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2$	»	-63,1	»	»	sol.	1006,5
Hexaméthylène-amine.....	$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4$	»	»	-26,7	-21,9	sol.	872,3
Dérivé dinitrosé ».....	$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Az}^6\text{O}^2$	»	»	-55,8	»	sol.	747,96
Dérivé pernitrosé ».....	$\text{C}^4\text{H}^8\text{Az}^8\text{O}^4$	»	»	-91,76	»	sol.	955,86
Dinitrate ».....	$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.2\text{AzO}^3\text{H}$	»	»	+92,94	+78,7	sol.	$3 \times 347,6$
Éthylidène-imine.....	$(\text{C}^2\text{H}^5\text{Az})^3$	»	»	$3 \times 13,5$	»	sol.	$3 \times 347,0$
Aldéhydate d'AzH ³	$(\text{C}^2\text{H}^7\text{AzO})^3$	»	»	$3 \times 83,1$	»	sol.	2668,1
Hydrobenzamide.....	$\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{Az}^2$	»	»	-66,8	»	sol.	2653,2
Amarine.....	$\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{Az}^2$	»	»	-52,9	»	sol.	2587,6
Lophine.....	$\text{C}^{21}\text{H}^{16}\text{Az}^2$	»	»	-55,3	»	sol.	3042,8
Anishydramide.....	$\text{C}^{24}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}^3$	»	»	+48,4	»	sol.	3026,6
Anisine.....	$\text{C}^{24}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}^3$	»	»	+64,6	»	sol.	

I. — CHALEURS DE FORMATION PAR LES ÉLÉMENTS (suite).

Substance.	Formule.	Chaleur de formation.				Chaleur de combustion à press. const.
		Gaz.	Liquide.	Solide.	Dissous.	
		Cal.	Cal.	Cal.	Cal.	Cal.
Furfuramide.....	$C^{15}H^{12}Az^2O^3$	»	»	+ 0,35	»	État. sol. 1828,15
Furfurine.....	$C^{15}H^{12}Az^2O^3$	»	»	+ 17,9	»	sol. 1810,6
Hydrocinnamide.....	$C^{27}H^{24}Az^2$	»	»	- 81,2	»	sol. (hyd.) 3453,5
Quinoléine.....	C^9H^7Az	»	- 32,8	»	- 31,8	liq. 1123,0
Hydroquinoléine.....	$C^9H^{11}Az$	»	+ 0,4	»	»	liq. 1227,8
Quinaldine.....	$C^{10}H^9Az$	»	- 33,75	»	»	liq. 1287,25
Hydroquinaldine.....	$C^{10}H^{13}Az$	»	+ 9,4	»	»	liq. 1382,1
Isoquinoléine.....	C^9H^7Az	»	- 34,84	- 33,5	»	sol. 1123,7
Hydroisokinoléine.....	$C^9H^{11}Az$	»	+ 13,2	»	+ 16,2	liq. 1215,0
Pyridine.....	C^5H^5Az	- 29,7	- 21,1	»	- 19,0	liq. 665,1
Pipéridine.....	$C^5H^{11}Az$	+ 16,6	+ 21,5	»	+ 30,96	liq. 826,5
Chloropipéridine.....	$C^5H^{10}AzCl$	»	+ 30,8	»	»	liq. 790,6
Dipipéridine.....	$(C^5H^9Az)^2$	»	»	$2 \times 14,6$	»	sol. $2 \times 767,4$
Aminovaléraldéhyde.....	$C^3H^{11}AzO$	»	»	+ 44,45	»	sol. 806,55
Pentaméthylène diamine disulfine	$C^3H^{10}Az^2S^2$	»	»	- 14,2	»	sol. 1112,7

II. — CHALEURS DE FORMATION D'APRÈS LES RÉACTIONS GÉNÉRATRICES.

A. Réactions à partir de AzH^3 ou des amines.

Substances.	Composants.	Composés.	Chaleur dégagée. Cal
Hexaméthylène-amine.....	$6CH^2O$ diss. + $4AzH^3$ diss.	$(CH^2)^6Az^4$ diss. + $6H^2O$ liq.	$4 \times 16,6$
Aldéhydate d'ammoniaque.....	$\left\{ \begin{array}{l} C^2H^4O \text{ diss.} + AzH^3 \text{ diss.} \\ C^2H^4O \text{ gaz.} + AzH^3 \text{ gaz.} \end{array} \right.$	C^2H^7AzO sol.	1,4
Hydrobenzamide.....	$3C^6H^5 \cdot CHO$ liq. + $2AzH^3$ diss.	C^2H^7AzO sol.	19,8
Hydranisamide.....	$3C^8H^8O^2$ liq. + $2AzH^3$ diss.	$C^{21}H^{18}Az^2$ sol. + $3H^2O$ liq.	$2 \times 11,0$
Furfuramide.....	$3C^5H^4O^2$ liq. + $2AzH^3$ diss.	$C^{24}H^{24}Az^2O^3$ sol. + $3H^2O$ liq.	$2 \times 12,05$
Amarine.....	$3C^7H^6O$ liq. + $2AzH^3$ diss.	$C^{15}H^{12}Az^2O^3$ sol. + $3H^2O$ liq.	$2 \times 8,1$
Anisine.....	$3C^3H^8O^2$ liq. + $2AzH^3$ diss.	$C^{21}H^{18}Az^2$ sol. + $3H^2O$ liq.	$2 \times 17,95$
Furfurine.....	$3C^5H^4O^2$ liq. + $2AzH^3$ diss.	$C^{24}H^{24}Az^2O^3$ sol. + $3H^2O$ liq.	$2 \times 20,1$
Hydrocinnamide (cinnamine)...	$3C^9H^8O$ liq. + $2AzH^3$ diss.	$C^{15}H^{12}Az^2O^3$ sol. + $3H^2O$ liq.	$2 \times 16,7$
Lophine.....	$\left\{ \begin{array}{l} (C^6H^5 \cdot CO)^2 \text{ sol.} + C^7H^6O \text{ liq.} \\ + 2AzH^3 \text{ diss.} \end{array} \right.$	$C^{27}H^{24}Az^2$ sol. + $3H^2O$ liq.	$2 \times 24,2$
Quinoléine.....	$\left\{ \begin{array}{l} C^6H^7Az \text{ liq.} + C^3H^8O^3 \text{ liq.} \\ CH^3 \cdot C^6H^4AzH^2 \text{ liq.} \\ + C^2H^2O^2 \text{ diss.} \end{array} \right.$	$C^{21}H^{16}Az^2$ sol. + $3H^2O$ liq.	$2 \times 22,2$
Quinaldine + Hydroquinaldine.	$2C^8H^7Az \text{ liq.} + \frac{1}{3}(C^2H^4O)^2 \text{ liq.}$	$C^9H^7Az \text{ liq.} + 3H^2O \text{ liq.} + H^2$	23,7
Dipipéridine.....	$2[CHO - (CH^2)^4 - AzH^2] \text{ sol.}$	$C^9H^7Az \text{ liq.} + 2H^2O$	15,7
		$\left\{ \begin{array}{l} C^{10}H^9Az \text{ liq.} + C^{10}H^{13}Az \text{ liq.} \\ + 4H^2O \text{ liq.} \end{array} \right.$	$2 \times 25,9$
		$(C^5H^9Az)^2 \text{ sol.} + 2H^2O \text{ sol.}$	$2 \times 40,5$

II. — CHALEURS DE FORMATION D'APRÈS LES RÉACTIONS GÉNÉRATRICES (suite).

B. Réactions d'hydrogénation.

Substances.	Composants.	Composés.	Chaleur dégagée.
Hexaméthylène-amine.....	$C^6H^{12}Az^4$ sol. + $6H^2$ gaz	$2AzH^3$ gaz + $2AzC^3H^9$ gaz	$\overset{Cal}{6 \times 8,9}$
Hydroquinoléine.....	C^9H^7Az liq. + $2H^2$	$C^9H^{11}Az$ liq.	$2 \times 16,6$
Hydroquinaldine.....	$C^{10}H^9Az$ liq. + $2H^2$	$C^{10}H^{13}Az$ liq.	$2 \times 21,5$
Hydroisoquinoléine.....	C^9H^7Az liq. + $2H^2$	$C^9H^{11}Az$ liq.	$2 \times 23,5$
Dipipéridine.....	$2(C^5H^5Az$ liq. + $2H^2)$	$(C^5H^9Az)^2$ sol.	$4 \times 17,8$
Pipéridine.....	C^5H^5Az liq. + $3H^2$	$C^5H^{11}Az$ liq.	$3 \times 15,2$
Lophine.....	$C^{21}H^{18}Az^2$ sol. — H^2	$C^{21}H^{16}Az^2$ sol.	— 2,4

(amarine)

Nota. — Cette dernière réaction n'est que théorique. En réalité, elle se fait autrement.

C. Transformations isomériques.

Hydrobenzamide = amarine.....	$\overset{Cal}{+13,9}$
Hydranisamide = anisine.....	+16,2
Furfuramide = furfurine.....	+17,55

III.

A. — *Chaleurs de formation des sels.*

		Chaleur de formation.						Chaleur de dissolution. des sels.
Base.	Acide.	Base solide.		Base solide.		Tout dissous.		
		Acide gazeux.	Acide dissous.	Sel solide.	Sel dissous.			
		Tout solide.	Cal.	Sel solide.	Cal.	Acide dissous.	Cal.	
Hexaméthylène-amine $C^6H^{12}Az^4$	HCl	»	»	28,17	6,93	2,13	— 3,94	
	$2HCl$	»	»	»	7,12	2,32	»	
	AzO^3H	19,09	»	26,89	6,99	2,19	— 5,50	
	$2AzO^3H$	34,63	»	50,23	7,17	2,37	— 14,26	
	$1SO^4H^2$	16,08	»	»	8,90	4,10	+ 0,91	
	SO^4H^2	26,11	»	»	8,31	3,51	— 1,60	
	$C^2H^4O^2$	»	»	»	5,61	0,81	»	
	$2C^2H^4O^2$	»	»	»	5,86	1,06	»	
	Éthylidène-imine hy- dratée (C^2H^7AzO) ³ . Amarine $C^{21}H^{18}Az^2$.. Amarine hydratée.... Furfurine Isoquinoléine.....	$3HCl$	»	»	»	$3 \times 1,9$	»	»
		$30C^2H^4O^2$	»	»	»	6,1	»	»
$30C^2H^4O^2$		»	»	»	4,3	»	»	
HCl		»	»	28,7	6,55	»	— 4,75	
HCl		»	»	25,66	5,01	»	— 3,26	
		»	»					

Chaleur de formation.										Chaleur de dissolution du sel.
Base.	Acide.	Base liquide.		Base liquide.		HCl = 4 ⁱⁿ . 2 HCl = 6 ⁱⁿ .		Tout dissous.		Chaleur de dissolution du sel.
		Acide gazeux.	Sel solide.	Cal	Sel dissous.	Cal	Sel dissous.	Cal	Sel dissous.	
Quinolène.....	HCl	26,80	Cal	6,46	Cal	5,58	Cal	5,46	— 2,95	
Quinolène hydratée.....	HCl	»	»	»	5,23	»	»	»	— 1,90	
Quinaldine.....	HCl	28,10	Cal	8,80	Cal	8,85	Cal	»	— 3,50	
Hydroquinoline.....	HCl	28,05	Cal	7,15	Cal	7,25	Cal	»	— 2,0	
Hydroquinoline.....	HCl	27,85	Cal	8,45	Cal	8,50	Cal	»	— 3,25	
Isoquinoline { anhydre.....	HCl	27,0	Cal	6,35	Cal	6,40	Cal	»	»	
Isoquinoline { hyd.....	HCl	»	Cal	5,41	Cal	»	Cal	»	»	
Hydroisoquinoline.....	HCl	34,29	Cal	12,93	Cal	»	Cal	9,92	— 3,96	

Chaleur de formation.										Chaleur de dissolution du sel.
Base.	Acide.	Base liquide.		Base liquide.		HCl dissous.		Tout dissous.		Chaleur de dissolution du sel.
		Acide gazeux.	Sel solide.	Cal	Sel dissous.	Cal	Sel dissous.	Cal	Sel dissous.	
Pyridine.....	HCl	33,2 + D	Cal	24,62 + D	Cal	7,22	Cal	5,10	— D	
Pipéridine.....	HCl	46,1	Cal	38,18	Cal	19,78	Cal	13,32	— 1,0	

B. — Chaleur de formation de quelques hydrates.

	Cal	Chaleur de dissolution des hydrates.
$C^6H^{12}Az^4$ sol. + $6H^2O$ liq. = $C^6H^{12}Az^4, 6H^2O$ sol.	+ 9,9	— 5,1
+ $6H^2O$ sol. = $C^6H^{12}Az^4, 6H^2O$ sol.	+ 1,2	»
$C^6H^{12}Az^4, SO^4H^2$ sol. + H^2O sol. = $C^6H^{12}Az^4, SO^4H^2, H^2O$ sol.	+ 1,66	— 4,71
$(C^2H^5Az)^3$ sol. + $3H^2O$ liq. = $(C^2H^5Az, H^2O)^3$ sol.	+ 3 × 0,6	»
+ $3H^2O$ sol. = $(C^2H^5Az, H^2O)^3$ sol.	— 3 × 0,85	»
$C^{21}H^{18}Az^2$ (amar.) sol + $\frac{1}{2}H^2O$ liq. = $C^{21}H^{18}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ sol.	+ 1,8	»
+ $\frac{1}{2}H^2O$ sol. = $C^{21}H^{18}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ sol.	— 1,1	»
C^9H^7Az liq. + $1,5H^2O$ liq. = $C^9H^7Az, 1,5H^2O$ liq.	+ 1,23	— 0,23
C^9H^7Az (iso) liq. + $2H^2O$ liq. = $C^9H^7Az, 2H^2O$ liq.	+ 0,94	»
xCH^2O (dissous ou solide trioxym.) + H^2O = $(CH^2O)^xH^2O$ paraformaldéhyde sol.	+ $x \times 2,45$	— $x \times 2,45$

Vu et approuvé :

Paris, le 25 mai 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 mai 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Thermométrie.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 mai 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 mai 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
25950 Quai des Grands-Augustins, 55.
